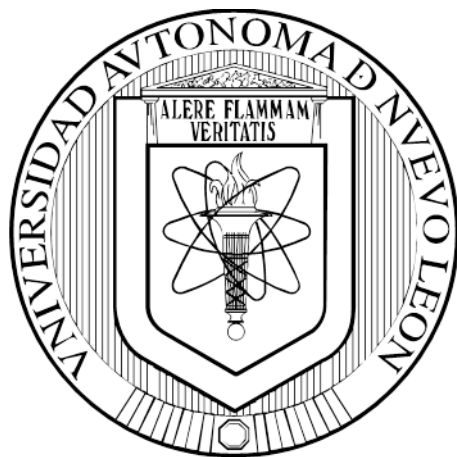


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

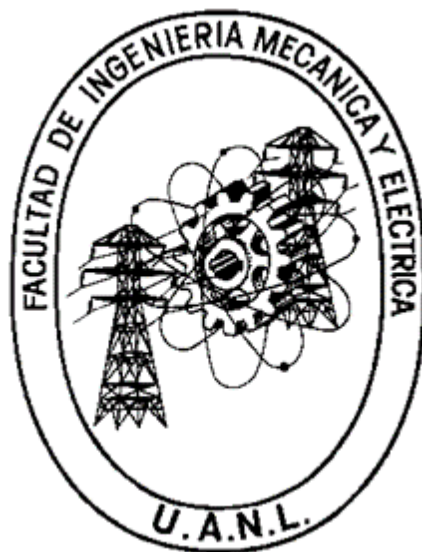
**“MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANO O MICROPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINC CON APLICACIONES FOTOQUÍMICAS EN
POLIOLEFINAS”**

PRESENTA
ING. JUAN PABLO CHÁVEZ GRANADOS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

FEBRERO, 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**“MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANO O MICROPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINC CON APLICACIONES FOTOQUÍMICAS EN
POLIOLEFINAS”**

PRESENTA
ING. JUAN PABLO CHÁVEZ GRANADOS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

FEBRERO, 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

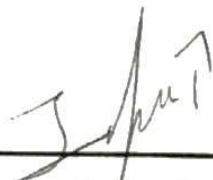
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Modificación superficial de nano o micropartículas de óxido de zinc con aplicaciones fotoquímicas en poliolefinas” realizada por el alumno Juan Pablo Chávez Granados, con número de matrícula 1510856, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Nanotecnología.

El Comité de Tesis



Dr. Virgilio González González.

Director



Dr. José de Jesús Infante Rivera.

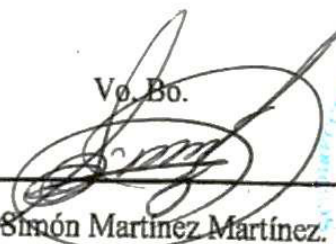
Co-Director



Dr. Marco Antonio Garza Navarro.

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez.

Subdirector de Estudios de Posgrado



Acto que dedico:

Dios. Por las bendiciones que derrama sobre mí y por mi familia. Por qué me pusiste en el camino que debía seguir.

Mis Padres. Por todo lo que me han enseñado y los sacrificios que han hecho para darme buenos valores.

Mis hermanos. Por su cariño y apoyo, al igual que mamá y papá por darme buenos consejos.

A mis sobrinos. Quienes son mi inspiración para seguir adelante.

A mis amigos. Quienes han estado conmigo en las buenas y en las malas y son una segunda familia para mí. A Luis Jasso, Victoria Campos, Andrés Castro, Araceli Hernández, Fabiola García, José Antonio de Jesús Peña Leal, Ángeles Martínez, Renata Alviso, Ángel Contreras, Carolina Esparza, Magaly Yajaira Nava Núñez, Karen Reyna, Juana María Montoya Zamora, Shalom Briseño, Gilberto Beltrán Garza, Angélica Ramos y a Jesús Infante, quienes me enseñaron a ser perseverante y a utilizar los equipos de caracterización.

A los practicantes de CETIV. Que me estuvieron conmigo durante la etapa de experimentación en CETIV, a Brayan Ramiro Cabrera Sanmiguel, Mónica Velázquez, Juan Carlo Álvarez Montero, Gilberto Josué Martínez Blanco, Omar Jair Licea Martínez, Marco Antonio Treviño Iñigo, David Álvarez Jiménez, Eduardo García Silva.

A Universidad Autónoma de Nuevo León. Por permitirme convertirme en un profesional en lo que me apasiona.

Agradecimientos

- A los directores de este trabajo, al Dr. Virgilio González González y al Dr. José de Jesús Infante Rivera, quienes me han enseñado, me han dado consejos, su confianza y por todo el apoyo que me han brindado desde que los conozco.
- Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por permitirme conocer a todos los amigos y doctores que me han guiado en mi camino profesional.
- Al Licenciado Mayorga quien me permitió hacer uso de las instalaciones del CIIDIT y por su apoyo en mi formación académica.
- A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (FIME-UANL) por darme una formación profesional y permitirme conocer a las buenas personas que me han acompañado en todo este recorrido.
- Al CETIV y al Dr. Sergio Montes por permitirme realizar este proyecto de tesis.
- A Héctor Hugo Aguilar Rico quien ha sido parte importante en mi formación profesional y quién me ha ayudado a aprender a utilizar los equipos en el CETIV.
- A todas las personas que han influenciado y a las que pude haber olvidado por que sin ustedes no estaría donde estoy ahora.

Abreviaturas

BG – Banda prohibida

E - Modulo elástico

Eg – Energía de banda prohibida

M1 – Óxido de zinc sin tratamiento razón molar 1.3

M2 – Óxido de zinc sin tratamiento razón molar 1.6

M2CT300 – Óxido de zinc tratado a 300°C razón molar 1.6

M2CT300AB – Óxido de zinc tratado a 300°C razón molar 1.6 modificado con ácido
butírico

M2CT300AD – Óxido de zinc tratado a 300°C razón molar 1.6 modificado con ácido
decanoico

M2CT300AE – Óxido de zinc tratado a 300°C razón molar 1.6 modificado con ácido
esteárico

M2CT800 – Óxido de zinc tratado a 800°C razón molar 1.6

M2CT800AB- Óxido de zinc tratado a 800°C razón molar 1.6 modificado con ácido
butírico

M2CT800AD – Óxido de zinc tratado a 800°C razón molar 1.6 modificado con ácido
decanoico

M2CT800AE – Óxido de zinc tratado a 800°C razón molar 1.6 modificado con ácido
esteárico

M3 – Óxido de zinc sin tratamiento razón molar 1.9

Nps – Nanopartículas

NpsZnO – Nanopartículas de óxido de zinc

PE – Polietileno de alta densidad

ZnAc – Acetato de zinc

ZnO – Óxido de zinc

$\epsilon_{\text{Último}}$ - Deformación a la ruptura

$\sigma_{\text{Máximo}}$ - Esfuerzo máximo

Índice

1. Resumen	1
2. Introducción	3
3. Marco teórico y Antecedentes.....	5
3.1 Marco teórico.....	5
3.1.1 Polímeros	5
3.1.2 Fotoquímica	6
3.1.2.1 Radiación ultravioleta UV	7
3.1.2.2 Estabilizadores UV	8
3.1.2.3 Fotorreacción de los absorbentes UV	9
3.1.3 Compósitos	12
3.1.4 Nanopartículas	14
3.1.4.1 Síntesis de las nanopartículas.....	18
3.1.4.2 Modificación superficial	19
3.1.5 Óxido de Zinc.....	20
3.1.5.1 Métodos de síntesis de nanopartículas de ZnO	24
3.1.5.2 Método Sol-Gel.....	24
3.2 Antecedentes	26
3.2.1 Nanopartículas de óxido de zinc	27
3.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc	27
3.2.1.2 Aplicaciones del óxido de zinc como fotoestabilizador	29
3.2.1.3 Modificación superficial del óxido de zinc	31
4. Hipótesis.....	33
5. Objetivos	34
5.1 Objetivo general.....	34
5.2 Objetivos específicos.....	34
6. Metodología experimental	35
6.1 Materiales y reactivos	35
6.2 Síntesis de óxido de zinc por método sol-gel.....	36
6.4 Preparación compósitos poliméricos con nanopartículas de ZnO	38
6.5 Caracterización de las nanopartículas de ZnO y de las mezclas	38
6.5.1 Termogravimetría (TGA)	38
6.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	39

6.5.3 Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis)	39
6.5.4 Resistencia a la tensión	40
6.5.5 Envejecimiento acelerado.....	41
6.5.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	41
6.5.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	42
7. Resultados y discusión	43
7.1 Selección de condiciones de reacción.....	43
7.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) muestras M1, M2 y M3.....	43
7.2 Primera etapa: Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc.....	45
7.2.1 Termogravimetría (TGA) muestra M2, M2CT300 y M2CT800	45
7.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) muestras ZnAc, M2, M2CT300 y M2CT800	47
7.2.3 Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis) muestras M2CT300 y M2CT800	50
7.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) muestras M2CT300 y M2CT800	51
7.3 Segunda etapa: Modificación superficial del óxido de zinc	56
7.3.1 Termogravimetría (TGA) muestras M2CT300AB, M2CT300AD, M2CT300AE, M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE	56
7.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) muestras M2CT300AB, M2CT300AD, M2CT300AE, M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE	58
7.3.3 Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis) muestras M2CT300AB, M2CT300AD, M2CT300AE, M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE	61
7.4 Tercera etapa: Preparación de compósitos de polietileno con óxido de zinc	62
7.4.1 Prueba de resistencia a la tensión muestras PE, M2CT300AB, M2CT300AD, M2CT300AE, M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE	63
7.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) muestras M2CT300, M2CT300AD, M2CT800 y M2CT800AD	69
7.4.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) muestras M2CT300AD y M2CT800AD	70
8. Conclusiones	77
9. Recomendaciones	78
Lista de figuras	79
Lista de Tablas.....	83
Bibliografía	84
Anexo 1: Caracterizaciones	89
Termogravimetría (TGA)	89
Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)	89

Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis)	89
Prueba de envejecimiento acelerado y prueba de resistencia a la tensión	90
Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	91
Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	91
Anexo 2. Resultados de Band gap.....	92
Anexo 3. Resultados de Termogravimetría (TGA).....	96
Anexo 4. Resultados de pruebas mecánicas.....	101

1. Resumen

En los últimos años la industria del cableado ha tenido que aditivar regularmente las formulaciones de cables debido a la radiación electromagnética sobre todo la que se encuentra en la región ultravioleta ya que esta tiene la energía suficiente para degradar los polímeros. Una alternativa para ello es el uso del óxido de zinc que ha sido empleado como estabilizador U.V. y como aditivo catalizador de la fotodegradación. En diversos estudios se ha demostrado que el efecto deseado depende del tamaño de las nanopartículas de ZnO. Para lograr el efecto deseado es necesario realizar un proceso de compatibilización entre el polímero y la carga dado que por lo regular las nanopartículas son incompatibles.

Para realizar lo anterior se llevaron a cabo varios experimentos para determinar la relación adecuada precursor solvente para la obtención de las nanopartículas de óxido de zinc. También se llevaron a cabo varios tratamientos térmicos para ver el crecimiento o disminución del tamaño de partícula; además de la modificación superficial del óxido de zinc con diferentes ácidos grasos con el fin de ver la compatibilidad con una matriz polimérica base polietileno.

Para conocer el porcentaje de orgánico eliminado durante el tratamiento térmico se realizó el análisis de muestras por las técnicas de Termogravimetría (TGA). Para conocer los cambios en la estructura química de las muestras antes y después de la modificación superficial se llevó a cabo un estudio por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). Además, se realizó su estudio por espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis) a fin de obtener información de las propiedades ópticas de las muestras. A fin de conocer las propiedades mecánicas del material cuando es sometido a esfuerzos de tracción se realizó la prueba de

resistencia a la tensión. Para obtener información de la superficie de las muestras y como se dispersó el ZnO en la matriz polimérica se realizó un análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM). Por último, para obtener información morfológica y cristalográfica de las nps se realizó el análisis por medio de la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM).

De estos análisis se concluyó que se pueden sintetizar partículas de óxido de zinc por el método sol-gel con un control de tamaño, que el tratamiento térmico en el óxido de zinc ayuda a controlar el tamaño de la partícula y también ayuda en el crecimiento de esta. La modificación superficial no afecta las propiedades ópticas de las Nps de ZnO e incrementa la compatibilidad de estas con la matriz polimérica y que el efecto fotocatalítico se presenta en muestras donde la partícula es de menor tamaño y el efecto fotoestabilizador se presenta en partículas de mayores dimensiones.

2. Introducción

En la industria del cableado la aditivación de los polímeros es un recurso altamente utilizado para evitar la degradación debido a la alta radiación electromagnética, algunos de los aditivos más utilizados son los estabilizadores orgánicos como los benzotriazoles, las benzofenonas, las triazinas, etcétera; lo que se utilizan para incrementar la resistencia de los polímeros a la radiación ya que estos tienden a ser susceptibles a ésta, de manera que pueden presentar fragilización, pérdida de coloración y de sus propiedades mecánicas en general [1]. Una alternativa para evitar la degradación de los polímeros es el uso del óxido de zinc que ha sido utilizado como estabilizador U.V. y como aditivo para catalizar la fotodegradación, como estabilizador una de las principales ventajas que presenta ante los estabilizadores orgánicos es su alta estabilidad química que evita que este migre del aislamiento [2].

Los mecanismos mediante los que actúa el óxido de zinc como estabilizador están relacionados con el bloqueo de energía electromagnética debido a los índices de refracción, mientras que el efecto fotocatalítico está relacionado a las propiedades de semiconducción [3]. Lo que indica que la obtención del efecto deseado depende del tamaño de la partícula para actuar como fotocatalizador o fotoestabilizador.

Otro aspecto importante es la compatibilidad de los óxidos con las matrices poliméricas, ya que el óxido de zinc es incompatible con el polietileno. La incompatibilidad se debe en gran medida a la gran cantidad de grupos hidroxilo que tienen las partículas (o nanopartículas), lo que les da un carácter muy polar, y por otro lado las poliolefinas como el polietileno tiene un carácter no polar. Es importante mejorar la compatibilidad de las

nanopartículas, para que estas actúen como refuerzo del polímero, es decir, que eviten el abatimiento y/o mejoren sus propiedades mecánicas y eléctricas [4].

Para mejorar la compatibilidad entre polímeros y nanopartículas, estas se modifican superficialmente con organosilanos y emulsificantes con cadenas hidrocarbonadas para producir materiales compatibles con los polímeros. En el caso de polímeros como el polietileno o polipropileno, es necesario que las nanopartículas sean no polares o lo menos polares posible [4].

Los métodos empleados para la síntesis de nanopartículas de ZnO son los siguientes: el método sol-gel, el método hidrotermal, el método solvotermal, el método sonoquímico, el método por microondas, el método de deposición física de vapor, el método de deposición química de vapor, el método mecanoquímico, el método de precipitación controlada y el método de emulsión y microemulsión [5]. De los métodos mencionados un método el método sol-gel, ya que permite obtener nanopartículas con una morfología y tamaño de partícula controlada, de una forma bastante sencilla [5].

En este trabajo se establecerá la preparación de nanopartículas ZnO con una fase cristalina específica, se determinará el tamaño de partícula adecuado para la aplicación de fotoestabilizador o fotoprotector, y se comprobará cual emulsificante ayuda a incrementar la compatibilidad de las nanopartículas con el polietileno.

3. Marco teórico y Antecedentes

3.1 Marco teórico

3.1.1 Polímeros

Los polímeros son moléculas de gran tamaño formadas por la repetición de una o varias unidades estructurales, donde los elementos que generalmente los componen son el carbono, el hidrogeno, el oxígeno, el nitrógeno y el silicio, aunque también pueden estar combinados con otros elementos [6, 7]. Estos pueden clasificarse de distintas maneras, ya sea por su estructura molecular, procesos de obtención, aplicaciones, entre muchas otras. una de las clasificaciones más utilizadas es la de polímeros de ingeniería.

Específicamente los polímeros de ingeniería se clasifican de la siguiente manera:

- Termoplásticos: Se componen de cadenas largas que se producen al unir varios pequeños grupos químicos llamados unidades repetitivas. Cuando se calientan a temperaturas elevadas se ablandan y se comportan como un fluido viscoso en forma reversible, estos pueden ser reciclados con facilidad, ya que no tienen entrecruzamientos en su estructura.
- Termoestables: También están formados por cadenas largas sólo que entrecruzadas formando así redes tridimensionales. Estos materiales no funden y no es posible reciclarlos ya que una vez ocurrido el entrecruzamiento si se vuelven a calentar estos se degradarán.
- Elastómeros: Son aquellos polímeros que tienen propiedades elastoméricas. Estos materiales se encuentran unidos por enlaces químicos los cuales generan ligeras reticulaciones, las cuales les dan su alta elasticidad y flexibilidad [8, 9].

La estructura de estos polímeros se muestra en la figura 1.

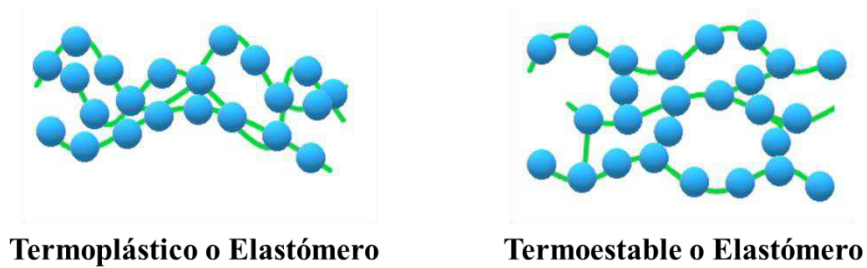


Fig. 1. Estructura de los polímeros de ingeniería.

Los termoplásticos y los elastómeros pueden tener aplicaciones en la **industria del cableado eléctrico** debido a su alta estabilidad química, su baja densidad, su flexibilidad y por sus propiedades aislantes, tanto térmicas como eléctricas, aunque una de sus desventajas es la degradación por exposición a la radiación electromagnética, particularmente la luz ultravioleta [3].

3.1.2 Fotoquímica

Una de las ciencias importantes en el estudio de la degradación por exposición a la radiación electromagnética es la **fotoquímica**, la cual se define como la rama de la química que estudia las transformaciones provocadas o catalizadas por la emisión o absorción de la **luz visible o la radiación ultravioleta**, esta tiene dos fenómenos característicos los cuales son:

- Recepción de la energía luminosa
- Reacción fotoquímica

Además de los fenómenos anteriores, la fotoquímica se rige por las siguientes leyes:

- 1- **Ley de absorción de Grotthus-Draper**, la cual dice, que una radiación no provocará una acción química, si esta no es absorbida, tiene que existir absorción para que se lleve a cabo la reacción.
- 2- **Ley energética**, la cual indica que la energía luminosa tendrá efecto, si esta posee una energía igual o mayor a la necesaria para la transformación química.
- 3- **Ley de la equivalencia fotoquímica (Ley de Einstein)**, esta ley dice, que cada fotón absorbido corresponde una molécula descompuesta o combinada [10, 11].

3.1.2.1 Radiación ultravioleta UV

Como se mencionó antes la fotoquímica estudia las transformaciones químicas producidas por la radiación electromagnética, la cual es la energía transportada de un punto a otro mediante la combinación de campos eléctricos y magnéticos que oscilan en el espacio [1].

Véase Figura 2.

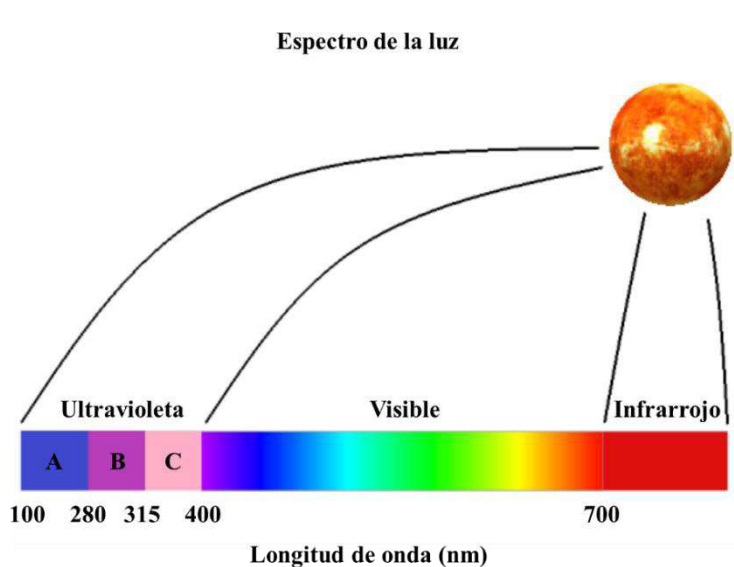


Fig. 2. Espectro electromagnético.

Uno de los tipos de radiación más conocidos es la radiación ultravioleta (UV) la cual tiene una longitud de onda de 100 a 400 nm y por lo tanto la energía suficiente para degradar a los polímeros. Esta radiación se recibe por la exposición a los rayos solares, lo que provoca la degradación de las superficies, las cuales pueden ser hules; donde por efecto de la degradación se presentan la pérdida de propiedades mecánicas y el cambio de color [3].

Para evitar la degradación por exposición a la radiación electromagnética se utilizan aditivos. Los aditivos son sustancias utilizadas en la formulación de los polímeros para mejorar sus propiedades físicas, mecánicas o de proceso, en particular los aditivos utilizados para mejorar la resistencia a la luz U.V., los cuales se conocen como estabilizadores UV [12].

3.1.2.2 Estabilizadores UV

Los **estabilizadores**, son aditivos que impide el deterioro de los polímeros por efectos del entorno incluyendo la radiación UV. Existen tres tipos de estabilizadores y estos son:

- **Térmicos:** Evitan la degradación de los polímeros durante su procesamiento a altas temperaturas y alargan la vida del producto final.
- **Antioxidantes:** Protegen del deterioro por oxidación provocado por la luz, calor y mecanismos químicos.
- **Absorbedores de luz (UV):** Estabilizan el color y prolongan la duración del producto final [12].

Los **absorbedores UV** son de los aditivos más utilizados debido a que la mayoría de los polímeros son susceptibles a la radiación UV.

Los absorbedores UV se consideran útiles cuando cumple con los siguientes criterios:

- Absorben la radiación UV.
- Disipan la energía absorbida de manera segura.
- Permanecen activos durante la vida del producto final.

Estos criterios fueron conocidos por el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con los absorbedores UV [13].

3.1.2.3 Fotorreacción de los absorbedores UV

En los absorbedores UV la reacción fotoquímica inicia cuando una molécula absorbe radiación, esto excita la molécula permitiéndole llegar a un estado excitado denominado S_1 (véase Fig. 3). Desde este estado, la molécula transfiere un electrón y crea una especie intermedia S_1' . Esto ocurre rápidamente y garantiza la vida útil del absorbedor UV.

El estado S_1' pierde rápidamente su energía mediante un proceso no radiativo de descomposición, esto transforma la energía radiativa en calor, que es desviado hacia la masa del polímero. De esta forma el absorbedor alcanza otro estado conocido como S_0' .

Desde el estado S_0' se efectúa una segunda transferencia de electrones lo que lleva al absorbedor a su estado basal conocido como S_0 .

Este tipo de reacción también se puede denominar reacción de transferencia de protónica [3].

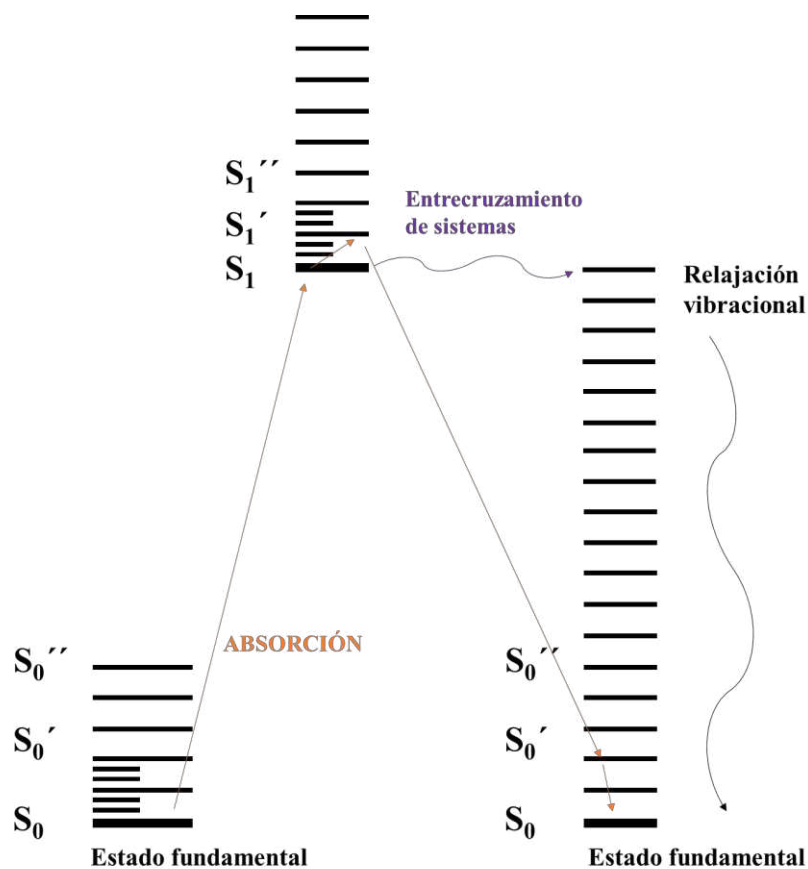


Fig. 3. Reacción de los absorbedores UV.

Algunos puntos que se deben considerar en la fotorreacción son:

- 1- La primera transferencia de electrones debe ser lo suficientemente rápida para evitar otro tipo de procesos radiativos.
- 2- La diferencia de energía entre los estados S_1 y S_0 debe ser muy pequeño para poder disiparla rápidamente por conducción térmica.
- 3- La energía térmica disipada debe ser pequeña para evitar que esta contribuya a la degradación del polímero [13, 14].

Si se llevan a cabo los puntos anteriores, los absorbedores UV disiparán la energía de manera segura y sin degradar el polímero. En la figura 4 se puede observar el esquema de

absorción y disipación de la radiación, donde la ruta con el contorno rojo es el proceso que siguen los absorbentes UV para disipar la radiación.

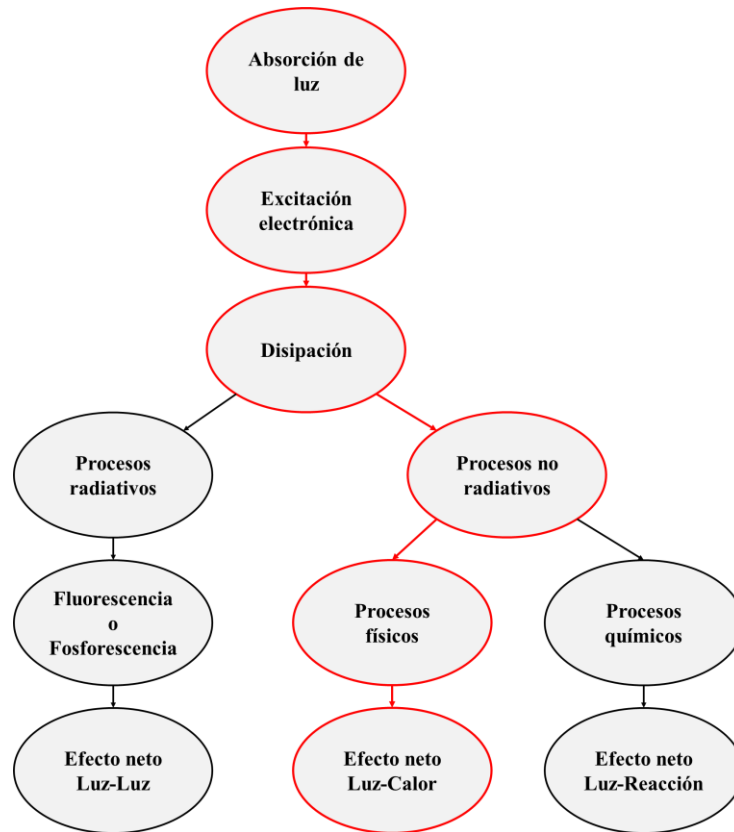


Fig. 4. Esquema de absorción y disipación de la radiación en los absorbentes UV.

En la industria los absorbentes UV se integran a las matrices poliméricas de la siguiente manera:

- ✓ Se colocan en grandes concentraciones sobre la superficie a proteger.
- ✓ Absorben la radiación UV antes de que entre en contacto con la superficie del polímero.
- ✓ Realizan la captura de los radicales libres que provocan la degradación del polímero [1].

Algunos de los absorbedores UV más utilizados son las moléculas orgánicas como las benzofenonas, benzotriazoles, triazinas, oxinilidas y cianotrilatos, el uso de estas permite la generación de compósitos resistentes a la degradación, aunque el uso en grandes concentraciones resulta en un problema, como la fragilización por puntos de concentraciones de esfuerzos, este tipo de problema se trata de resolver utilizando rellenos como lo son las nanopartículas de óxido de zinc (NpsZnO) [3].

3.1.3 Compósitos

Los compósitos o materiales compuestos surgieron como alternativa para mejorar las propiedades físicas, mecánicas o térmicas que normalmente no se encuentran en las aleaciones metálicas, cerámicas o en los materiales poliméricos. Los compósitos se definen como la combinación de dos o más materiales de ingeniería, ya sean metálicos, poliméricos o cerámicos [15]. Este tipo de materiales consiste en dos fases; una **fase matriz o continua**, la cual rodea a otra fase, y esa otra fase se denomina **fase dispersa** [16]. De la interacción entre fases dependen las propiedades, se deben tomar en cuenta otros factores como las cantidades relativas de fase dispersa y fase continua, y la geometría, tamaño, distribución y orientación de la fase dispersa [17] (véase Figura 5).

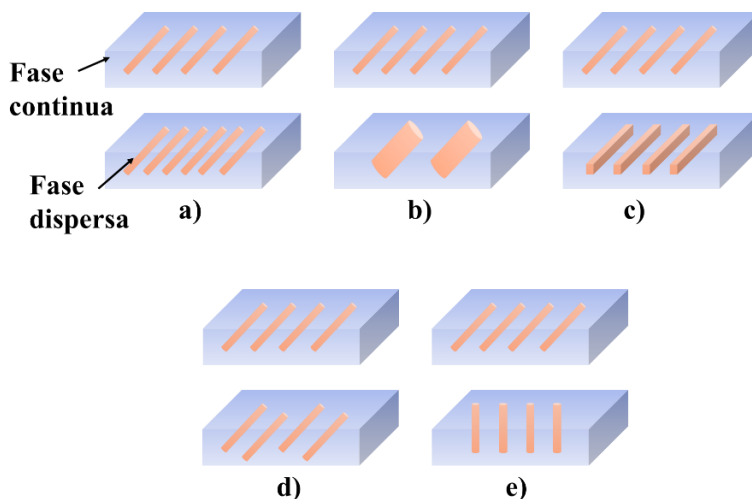


Fig. 5. Representación de las fases dispersas en función de la; a) concentración, b) tamaño, c) forma, d) distribución y e) orientación.

Al utilizar compósitos se debe tomar en cuenta su clasificación, ya que de ésta dependen el tipo de fase y las propiedades del producto final, en la figura 6 se muestra la clasificación de los compósitos.

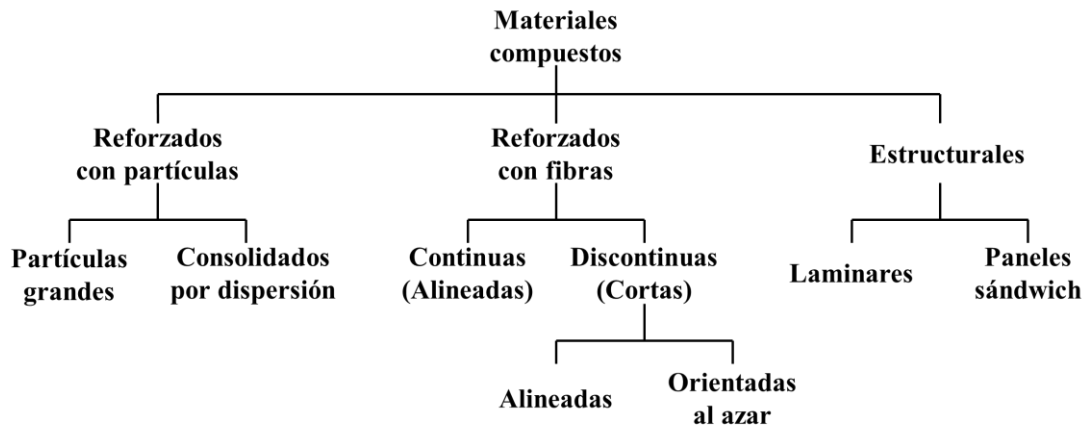


Fig. 6. Esquema de clasificación de los materiales compuestos.

De acuerdo con el esquema los materiales pueden reforzarse con partículas, con fibras y con otros materiales estructurales. Los materiales **reforzados con partículas** se dividen en **reforzados con partículas grandes** y los que son **consolidados por dispersión**. Los materiales que se refuerzan con partículas grandes presentan interacciones matriz-partícula, éstas no se pueden tratar a nivel atómico o molecular. En los materiales consolidados por dispersión, las partículas son de tamaños menores, estas se encuentran en un rango de 10 a 100 nanómetros, y las interacciones entre la matriz y la partícula se encuentran a nivel atómico o molecular [18].

Los materiales reforzados con fibras se pueden dividir en fibras alineadas y discontinuas (cortas); las fibras continuas y las discontinuas (cortas) alineadas proveen un mejor comportamiento esfuerzo deformación ya que el esfuerzo que se aplica está en la dirección de las fibras. Cuando se habla de las fibras discontinuas (cortas) orientadas al azar, las propiedades antes mencionadas pueden disminuir debido a la falta de orden que puede generar fragilización del compuesto [19].

Por último, se tiene a los materiales estructurales, estos están conformados por materiales homogéneos y compuestos, los cuales para producir un efecto benéfico deben de ser diseñados tomando en cuenta las propiedades de los materiales constituyentes y la geometría. Los materiales estructurales pueden clasificarse en materiales laminares y en paneles sándwich. Los compuestos laminares se forman con hojas bidimensionales o paneles que tiene una dirección dominante, las capas se apilan y se pegan de modo que la dirección dominante varíe entre cada capa. Los materiales compuestos de paneles sándwich constan de dos hojas exteriores y un núcleo [20].

Los materiales compuestos más utilizados en aplicaciones de ingeniería eléctrica son los compósitos reforzados con partículas consolidados por dispersión, ya que se utilizan materiales como los estabilizadores UV (distinta fase) para proteger al producto de la radiación ultravioleta [3, 20].

3.1.4 Nanopartículas

En la industria el desarrollo de la nanotecnología ha sido de vital importancia para la fabricación de materiales compuestos y dispositivos que permiten la aplicación de nanopartículas. El prefijo **nano** en las palabras nanotecnología y nanopartículas (Nps) representa la billonésima parte de un metro (1×10^{-9} m), esto nos dice que las

nanopartículas son más pequeñas que una hormiga, que un grano de sal, la punta de un alfiler e incluso más pequeñas que el diámetro de un cabello [21] (véase Figura 7).

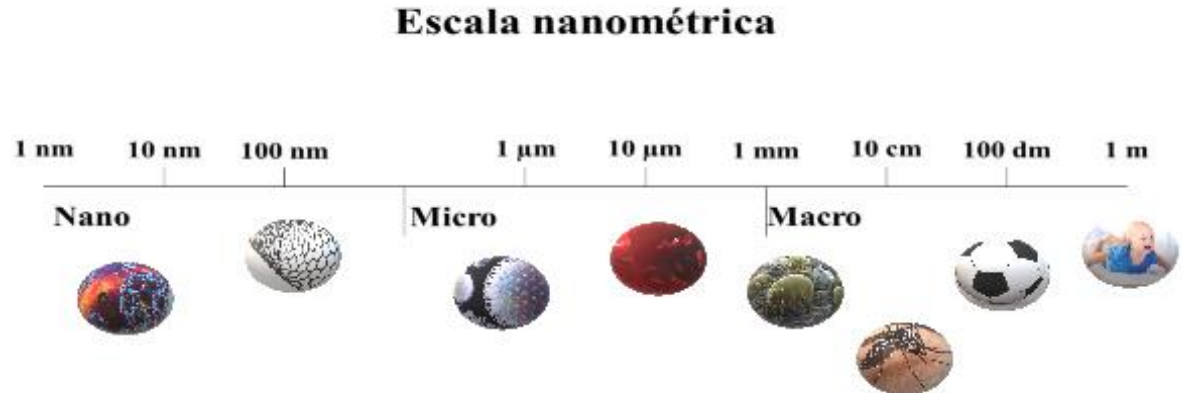


Fig. 7. Escala nanométrica.

Para considerar a un material dentro de la escala nanométrica sus dimensiones deben tener un tamaño entre 1 y 100 nm según lo establecen las normas de la ISO (International Organization for Standardization) y la ASTM (American Society for Testing and Materials) [22].

Las nanopartículas han despertado el interés de investigadores y de empresas debido al cambio que se puede observar en sus propiedades con la disminución del tamaño, esta disminución de tamaño implica un incremento del área superficial y de las propiedades ligadas a la estructura atómica del material. Un ejemplo de ello es el oro, que en bulto se comporta como un material conductor, pero en escala nanométrica se comporta como un material semiconductor. Este tipo de propiedades han llevado a la incorporación y aplicación de las nanopartículas en diferentes áreas del sector industrial [23, 24].

Las nanopartículas más estudiadas son las de materiales semiconductores, que permiten el flujo de electrones únicamente si se les aplica una energía específica, la cual está

determinada por las propiedades del material, la temperatura y las impurezas presentes. Una de las propiedades más importantes en los materiales semiconductores es la Banda Prohibida o Band Gap (BG) por su nombre en inglés, la cual se define como la diferencia de energía entre el punto más bajo de conducción (Borde de banda de conducción) y el punto más alto de valencia (Borde de banda de valencia) [25] (véase Figura 8).

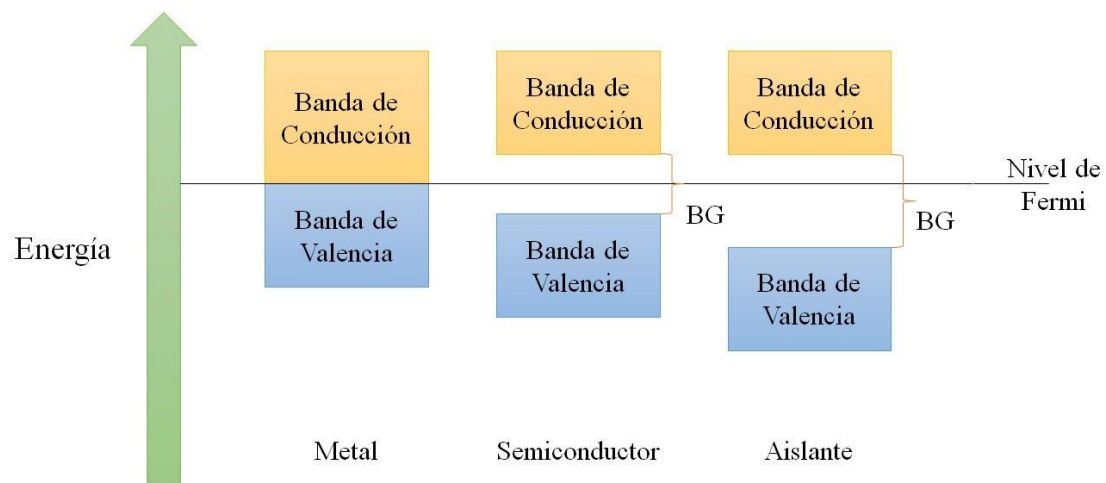


Fig. 8. Teoría de bandas de energía para un aislante, semiconductor y metal.

La banda prohibida (BG) puede ser de dos tipos, de tipo directo y de tipo indirecto, en el directo el par hueco-electrón está alineado, esto significa que el electrón al ser excitado por algún tipo de energía pasa directamente a la banda de conducción, en el indirecto el par hueco-electrón no está alineado, esto significa que para pasar a la banda de conducción se le tiene que aplicar una carga adicional, esta carga adicional es de baja energía y se da mediante la vibración de la red cristalina [25] (véase Figura 9).

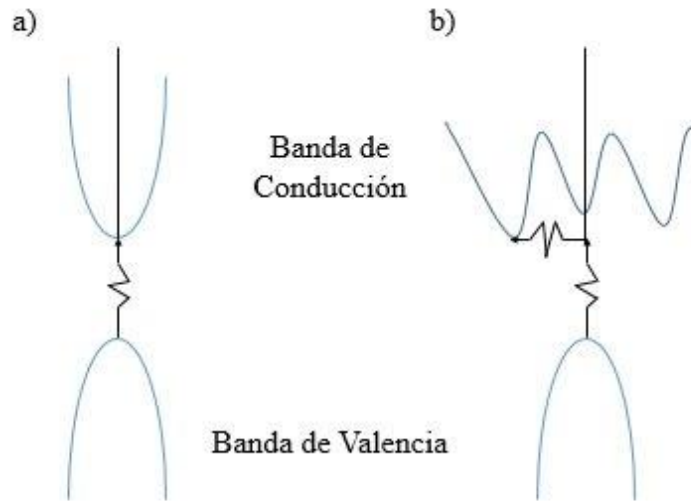


Fig. 9. Tipos de banda prohibida, a) directa, b) indirecta.

La banda prohibida en los materiales semiconductores es constante a temperatura ambiente, y esta presenta un incremento cuando las dimensiones del material disminuyen, esto sucede cuando las partículas llegan a los 100 nm. Al llegar a estas dimensiones se presenta un nuevo fenómeno conocido como confinamiento cuántico, que se produce cuando la relación hueco-electrón es separada por una distancia (llamada **Radio de Bohr**) mínima comparada con el número de iones o moléculas del material. El efecto de este fenómeno es el cambio en las propiedades físicas, químicas y principalmente ópticas, presentando absorción a menores longitudes de onda [26]. Véase Figura 10.

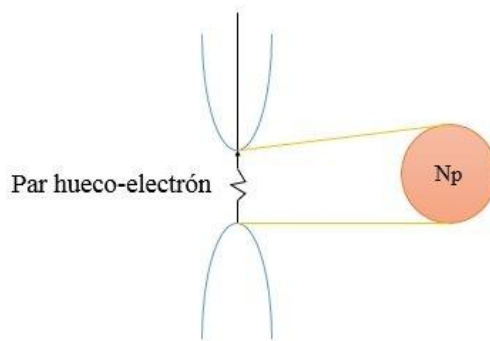


Fig. 10. Relación par hueco-electrón con la nanopartícula.

Este fenómeno se ha vuelto de gran importancia, debido a que la absorción a menores longitudes de onda es de gran utilidad en las aplicaciones como lo son la fotocatalisis y la fotoestabilización de materiales [3, 26].

3.1.4.1 Síntesis de las nanopartículas

La importancia de las nanopartículas se ha vuelto de tal relevancia que se han desarrollado diversos métodos para sintetizar nanopartículas, los métodos generales de los cuales parten todos los demás métodos son; el **método Top-down (Arriba hacia abajo)** y el **método Bottom-up (Abajo hacia arriba)**. En la figura 11 se observa en qué consisten los dos métodos, el método top-down consiste en la obtención de nanopartículas a partir de materiales los cuales se encuentran dentro de la escala macroscópica, mediante el uso de fuentes de alta energía, ya sea eléctrica, mecánica, etc., se disminuye el tamaño hasta que se alcanzan las dimensiones nanométricas. El método bottom-up hace referencia a la obtención de nanopartículas mediante el ensamblaje de átomos o moléculas hasta alcanzar las dimensiones nanométricas [27].

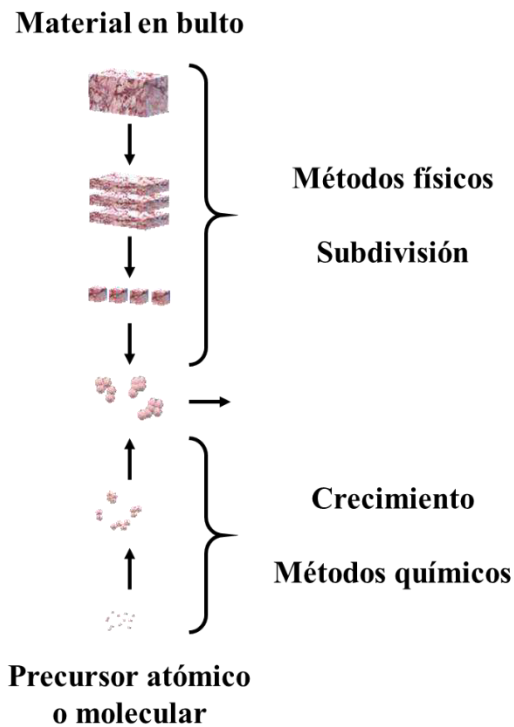


Fig. 11. Esquema de los métodos de obtención de nanopartículas; Top-down y Bottom-up.

Al disminuir las dimensiones de las nanopartículas incrementa su área y energía superficial, éstas son las responsables de los cambios en la morfología. Para controlar el tamaño y forma de las nanopartículas se han desarrollado distintos métodos, los más destacados son la **deposición en medios confinados** o el **uso de una segunda fase como recubrimiento**. La segunda fase provee nuevas características al material, lo que ha llevado a explorar diversos materiales como los surfactantes, materiales inorgánicos y polímeros entre otros, para el desarrollo de nuevos materiales funcionales [28-30].

3.1.4.2 Modificación superficial

El desarrollo de una segunda fase que provea de nuevas características a los materiales se lleva a cabo mediante el uso de la modificación química del material, más específicamente el uso de la modificación superficial [4].

La **modificación superficial** es un proceso que se utiliza para dar ciertas características a la superficie de un material u objeto. Ésta se puede dividir en orgánico e inorgánico, la finalidad de los dos métodos es la adición de agentes de acoplamiento. En el caso de la modificación superficial inorgánica los agentes de acoplamiento se agregan a materiales inorgánicos como los óxidos, cerámicos, entre otros, para mejorar su compatibilidad con materiales orgánicos. Asimismo, en el caso de la modificación superficial orgánica los agentes acoplantes se adicionan a resinas poliméricas para hacerlas más afines a materiales inorgánicos. La finalidad de adicionar los agentes de acoplamiento es mejorar la afinidad, dispersabilidad de los materiales en otros medios. Algunos agentes acoplantes son los silanos, los surfactantes, entre muchos otros [4].

De esta manera la modificación superficial se ha vuelto de gran utilidad debido a que se puede mejorar la compatibilidad de distintos materiales, ya sean partículas metálicas en matrices poliméricas o viceversa, permitiendo mejorar así las propiedades ópticas, mecánicas, etc.

3.1.5 Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) un semiconductor tipo n del grupo II-IV, el cual posee un amplio valor de banda prohibida (3.37 eV), es de color blanco, insoluble en agua, y es utilizado como aditivo en materiales como plásticos, cerámicos, lubricantes, pinturas, ungüentos, adhesivos, selladores, pigmentos, protectores solares, etc. [31-33]. El ZnO es un material que se ha estudiado desde hace más de 65 años, teniendo publicaciones desde 1945 [34]. Durante los años 50 y 70 tuvo un incremento en popularidad debido a sus posibles aplicaciones y propiedades estructurales [35]. En el año 2000 tomó fuerza debido a su

capacidad de crecimiento epitaxial y a las variadas nanoestructuras que se pueden sintetizar [36].

Este se puede encontrar en dos formas distintas, la wurtzita hexagonal y la blenda cúbica de zinc, donde la estructura más estable y común es la wurtzita, estas estructuras se pueden ver en la figura 12.

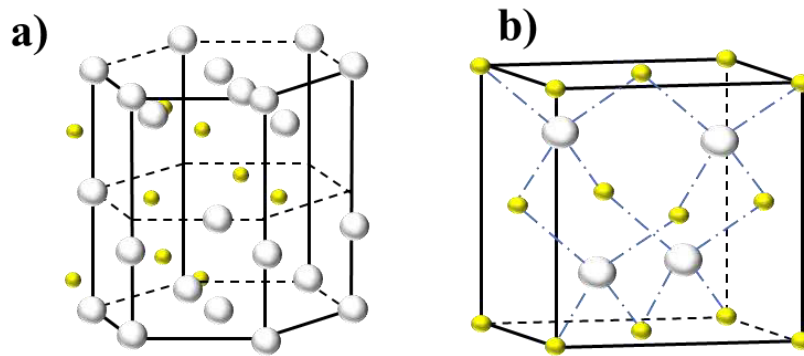


Fig. 12. Estructuras del ZnO a) Wurtzita e b) Blenda del Óxido de Zinc [37].

Estas estructuras se pueden describir como planos alternados compuestos de tetraedros coordinado de iones O^{2-} (esferas blancas) y de iones de Zn^{2+} (esferas amarillas) (véase Fig. 12). El óxido de zinc tiene un índice de refracción entre 2-2.4 n para sus formas de wurtzita hexagonal y blenda cúbica, esto significa que su capacidad para refractar la radiación es muy alta y puede ser utilizado en aplicaciones de optoelectrónica [37].

La estructura tipo wurtzita (figura 13) es la fase más deseable por su alta estabilidad, la cual tiene origen en los enlaces altamente iónicos entre los átomos de Zn y O como resultado de la gran diferencia de electronegatividades [37].

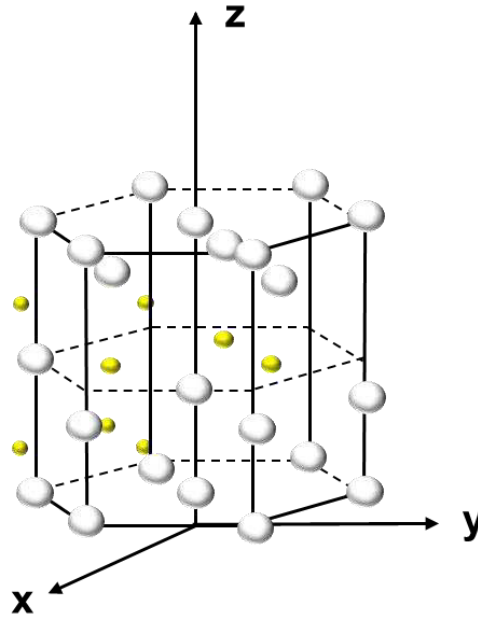


Fig. 13. Estructura de la fase Wurtzita del ZnO.

Esta estructura se describe como una estructura hexagonal donde los iones O^{2-} (esferas blancas) y los iones Zn^{2+} (esferas amarillas) ocupan sitios tetraédricos, también se puede describir como una compuesta por dos subredes hexagonales compactas interpenetradas de Zn^{2+} y O^{2-} desplazadas a lo largo del eje c , donde por cada ion de Zn hay cuatro iones de O rodeándolo o viceversa (véase Fig. 13). El ZnO con este tipo de estructura tiene los siguientes parámetros de red donde $a = 0.32495$ nm y $c = 0.52069$ nm, además tiene el grupo espacial $P6_3mc$, característico de este tipo de estructura [37, 38].

Además de lo antes mencionado, en la figura 14 se muestran las cuatro caras con terminaciones más comunes en la estructura wurtzita, las cuales son superficies polares (0001) y $(000\bar{1})$ orientadas hacia el eje z terminados en Zn y O, respectivamente; envía y las superficies no polares (1100) y (1000) orientadas hacia el eje x , los cuales contienen igual número de átomos de Zn y O [39].

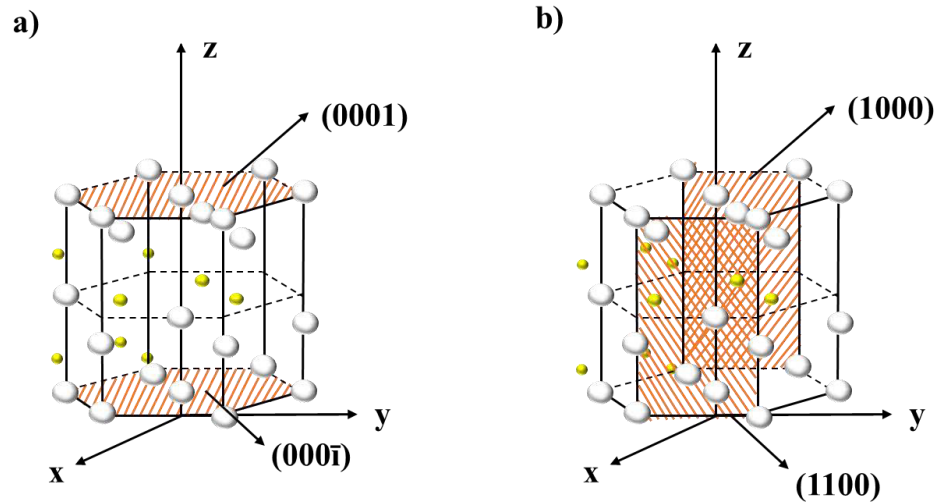


Fig. 14. Estructura de la fase wurtzita. a) Planos polares y b) Planos no polares [40].

El crecimiento de la fase wurtzita en las diferentes caras le proporciona distintas propiedades al óxido de zinc, de ahí que este pueda comportarse como un material piezoeléctrico y viceversa. En la tabla 1 se muestran las propiedades físicas del zinc [2].

Tabla 1. Propiedades físicas del ZnO.

Propiedad	ZnO
Parámetros de red a 25°C	
a_0 (nm)	0.3249
c_0 (nm)	0.5206
a_0/c_0	1.602
Densidad (g/cm³)	5.606
Punto de fusión (°C)	1975
Conductividad térmica (W/cm°C)	0.6. 1-1.2
Coefficiente de expansión lineal (°C)	$a_0 = 6.5 \times 10^{-6} \text{cm}^3$ $c_0 = 3.0 \times 10^{-6} \text{cm}^3$
Constante dieléctrica estática	8.656
Band gap (TA)	3.370 eV
Band gap (270°C)	3.473 eV
Energía de enlace (meV)	60
Índice de refracción (Wurtzita)	2
Índice de refracción (Blenda)	2.4

3.1.5.1 Métodos de síntesis de nanopartículas de ZnO

La síntesis de nanopartículas de ZnO se ha vuelto muy extensa e igualmente los métodos de síntesis los cuales son los siguientes [5]:

- ✓ Método Sol-Gel
- ✓ Método de Micelas y Micelas invertidas
- ✓ Método Hidrotermal
- ✓ Método Solvothermal
- ✓ Método Sonoquímico
- ✓ Método por Microondas
- ✓ Método de Deposición Física de Vapor
- ✓ Método de Deposición Química de Vapor
- ✓ Método Mecanoquímico
- ✓ Método de Precipitación Controlada
- ✓ Método de Emulsión y Microemulsión

3.1.5.2 Método Sol-Gel

El método Sol-Gel es un proceso utilizado para la manufactura de materiales cerámicos. En un proceso Sol-Gel típico, se forma una suspensión coloidal, o un sol, a partir de reacciones de hidrólisis y polimerización de precursores que suelen ser sales metálicas inorgánicas o compuestos orgánicos metálicos como los alcóxidos. Cuando la polimerización se completa y el solvente se evapora se lleva a cabo la transición del sol-líquido a una fase de gel-sólido. Este gel-sólido puede secarse bajo condiciones supercríticas para obtener un material altamente poroso y de baja densidad llamado aerogel (véase Figura 15) [41, 42].

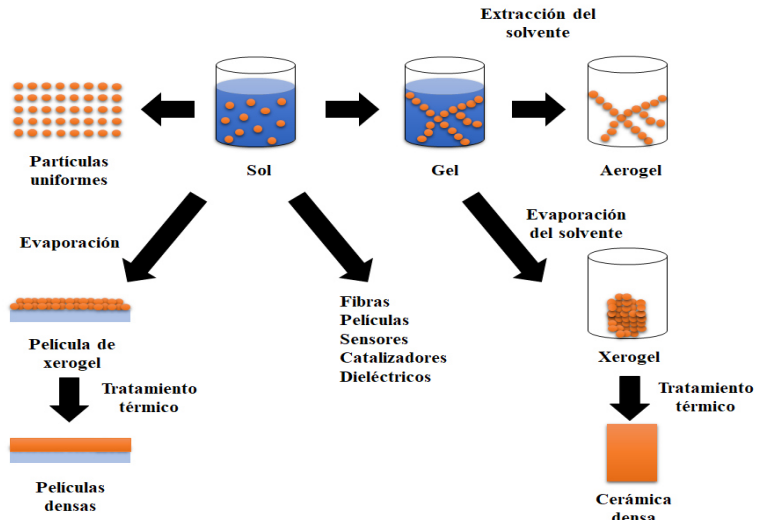


Fig. 15. Esquema del proceso Sol-Gel.

En el esquema se muestra el proceso sol-gel y como este se lleva a cabo en varias etapas, éstas son:

- La **hidrólisis**, esta es la etapa donde se lleva a cabo un proceso de polimerización al ir adicionando agua a una sal orgánica o inorgánica, de esta manera se lleva a cabo la formación de un **sol**, el cual es una suspensión de partículas coloidales (10-10000 Å) en un líquido.
- La **condensación**, en esta etapa al seguir añadiendo agua o un agente que desestabilice el sol se forma un **gel**, este es un sólido coloidal amorfo, el cual tiene un componente fluido atrapado en una estructura tridimensional.
- El **envejecimiento**, es la etapa después de la gelificación donde cambian la estructura y propiedades del gel con el transcurso del tiempo, esto permite el inicio de nuevas reacciones de hidrólisis y/o esterificación, así como el fenómeno conocido como sinéresis donde el esqueleto del gel se contrae y expulsa el componente fluido a través de los poros (formación de un **xerogel**).

- El **secado**, es la etapa donde se elimina por completo el solvente de la estructura tridimensional del gel permitiendo así la formación de un **aerogel**.
- El **tratamiento térmico**, es la etapa final, con el tratamiento térmico se busca la obtención de los óxidos metálicos, hay que hacer hincapié en que la obtención del óxido metálico se llevará a cabo sólo si se utilizan las temperaturas adecuadas durante el tratamiento térmico [43].

Considerando la morfología cuasi-esférica deseada y el tamaño de partícula esperado, la reacción sol-gel fue seleccionada para este trabajo, usando como precursor el ZnAc y como base el hidróxido de amonio, la reacción química involucrada se muestra en la siguiente figura 16 [44].

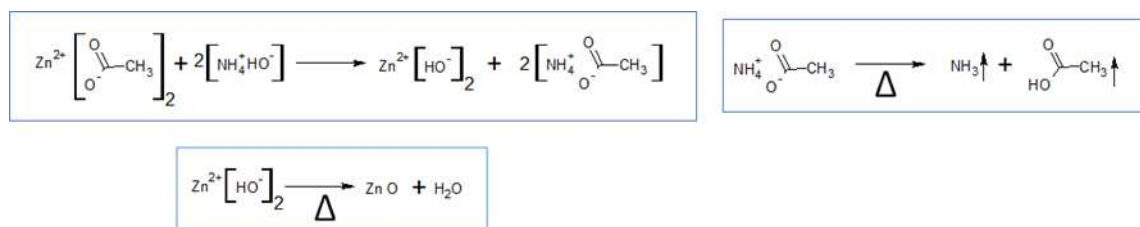


Fig. 16. La reacción sol-gel utilizando ZnAc•H₂O y NH₄OH.

3.2 Antecedentes

Desde el inicio de la producción industrial de los polímeros y el uso de estos en aplicaciones de ingeniería eléctrica, han brindado muchos beneficios, pero también algunas desventajas, entre las más notables esta la degradación por radiación ultravioleta, ya que estos al ser utilizados a la intemperie están expuestos a este tipo de radiación. La degradación por radiación ultravioleta se presenta con la fragilización, pérdida de coloración y de propiedades mecánicas. Ante este tipo de problemática se buscó una solución, y ésta fue el uso de agentes protectores de UV, aunque esto sólo fue una solución

parcial ya que se requieren de grandes concentraciones de estos agentes para proveer un efecto favorable, una de las soluciones que se están proponiendo es el empleo de nanopartículas de óxidos metálicos como el óxido de zinc [2, 3].

3.2.1 Nanopartículas de óxido de zinc

Las nanopartículas de óxido de zinc han tomado mucha relevancia por sus propiedades como lo son su baja toxicidad, su estabilidad química y térmica, además de su capacidad de absorber la radiación ultravioleta, entre muchas otras [2]. Estas propiedades permiten a las NpsZnO tener una amplia variedad de aplicaciones como nanogeneradores [45], sensores [46], transistores de emisión de campo [47], fotodetectores de radiación UV [48], entre muchas otras. Estas las hacen candidatas para aplicaciones como protectores solares [49].

3.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc

El óxido de zinc al ser de los materiales más utilizados en el ámbito de la degradación fotocatalítica, ha sido altamente estudiado, por lo tanto, existen muchos métodos para la obtención de este material, ya sea para obtenerlo con diferentes morfologías, tamaños de partícula, aplicaciones y los efectos de los reactivos utilizados en el producto final [5].

Trabajos como el de E. Bacaksiz y colaboradores muestran como el uso de diferentes precursores de zinc tiene efectos en la orientación y crecimiento de los cristales de óxido de zinc, así como en las posibles propiedades que puede presentar [50]. Otro trabajo sobre la importancia de los reactivos es el de A. R. Bari y colaboradores, donde se estudia el efecto de estos en la morfología del ZnO y concluyen que el solvente es igual de importante que el precursor al momento de obtener una morfología definida, además de hacer hincapié en el uso del hidróxido de amonio (NH_4OH) para obtener una morfología

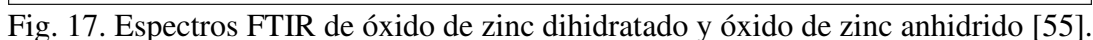
esférica o cuasiesférica [44]. Un trabajo como el expuesto por Zong aborda las síntesis de ZnO con diferentes morfologías, así como lo son los nanohilos, nanobarras, nanoalambres, nanohélices, nanocajas, entre muchas otras morfologías [37].

Además de los trabajos sobre los efectos de los reactivos en la síntesis del óxido de zinc, se han reportado trabajos como el de Agnieszka Kolodziejczak-Radzimska y colaboradores, donde prueban distintos métodos de síntesis para obtener óxido de zinc. En este trabajo se concluyó que uno de los mejores métodos es el método sol-gel debido a la alta homogeneidad del material obtenido, el control de morfología, baja temperatura de procesado, entre muchas otras ventajas [5].

Debido a las ventajas que ofrece el método sol-gel existen varios trabajos donde se reporta la síntesis del óxido de zinc. Un ejemplo es el trabajo realizado por Seema Rani y colaboradores donde usan el método sol-gel para sintetizar óxido de zinc para la aplicación de celdas solares, así como los trabajos de Jong-Chang Woo y colaboradores, y el de Lamia Znaidi donde se hace una reseña de las películas de óxido de zinc sintetizadas mediante el método sol-gel para la misma aplicación de celdas solares [51-53].

Además, Dongyun Guo y colaboradores reportaron en 2013 el crecimiento orientado del óxido de zinc en el plano (002) para favorecer la absorción de la radiación solar [54].

En 2016, también se llevó a cabo un trabajo sobre películas de óxido de zinc, donde se desarrollan películas de ZnO con dos precursores distintos y su efecto en la morfología y propiedades del ZnO, también se llevaron a cabo las caracterizaciones correspondientes como TGA, DSC, espectroscopia UV-vis, espectroscopia FTIR, como la que se muestra en la figura 17 [55-60].



Los trabajos anteriores se basan en la aplicación fotocatalítica del óxido de zinc, sin embargo, es importante hacer hincapié en la aplicación de fotoestabilización/fotoprotección del óxido de zinc.

Las aplicaciones del ZnO como fotoprotector también han sido ampliamente reportadas, en 2003, Mingna Xiong y colaboradores estudian el efecto de distintos tamaños de partícula en las propiedades mecánicas y ópticas, y como éstas se dispersan en un matriz polimérica modificada superficialmente [63].

29

un incremento en las propiedades mecánicas del poliestireno, aunque en grandes concentraciones se abatían sus propiedades mecánicas [64].

En 2008 el grupo de trabajo de Alessio Becheri y colaboradores estudian el ZnO como absorbedor de radiación UV en textiles, concluyen que la depositación de las NpsZnO en la superficie de las fibras de algodón ayuda a absorber la radiación UV [65], en años posteriores se continuó estudiando el efecto del ZnO en distintas matrices poliméricas como se reporta en el trabajo de Junlin Ge y colaboradores. En este trabajo se estudió el efecto fotoprotector del ZnO en poliestireno-polimetilmetacrilato (PS-PMMA) concluyendo que las concentraciones menores al 5% en peso de ZnO son más efectivas para la aplicación de fotoestabilizador [66].

En 2010, se estudió el efecto fotoprotector de nanocompuestos de óxido de zinc/poliestireno, donde los compósitos mostraron una gran transparencia y una alta eficiencia como fotoestabilizador [67].

En 2011 se reporta el estudio de las propiedades dieléctricas del poliestireno de baja densidad al añadirle nano-óxido de zinc, donde el óxido funcionó efectivamente como fotoprotector prolongando la vida del PS [68], y el estudio más reciente es el del grupo de trabajo de B. A Patterson donde se estudió el efecto fotoprotector del ZnO en fibras de aramida y concluyen que efectivamente el ZnO funciona como fotoestabilizador y como aditivo manteniendo las propiedades mecánicas de las fibras de aramida expuestas a la radiación UV [69].

De acuerdo con los trabajos anteriormente reportados el óxido de zinc es una alternativa para mejorar la vida útil de los polímeros expuestos a la radiación UV.

3.2.1.3 Modificación superficial del óxido de zinc

Aunque las nanopartículas de materiales semiconductores son muy utilizadas, un problema recurrente en ellas es su polaridad debida a la gran cantidad de grupos hidroxilos, los cuales hacen que no se puedan dispersar en matrices poliméricas, ya que los polímeros son no polares. Por esta razón es importante mejorar la compatibilidad de las nanopartículas, para que actúen como refuerzo del polímero, es decir que mejoren las propiedades mecánicas y eléctricas, o cuando menos las mantenga [4].

Algunas de las investigaciones acerca de la modificación superficial de materiales como el dióxido de titanio y óxido de zinc datan desde 1983, cuando A. A. Isirikyan y colaboradores modificaron superficialmente dióxido de titanio con ácidos carboxílicos obteniendo así partículas altamente compatibles con matrices poliméricas [70], investigaciones posteriores se realizaron con diferentes ácidos grasos para modificar superficialmente el ZnO, por ejemplo el trabajo de R. Y. Hong y colaboradores, donde modifican el ZnO con silanos, y concluyen que la modificación superficial ayuda a mejorar la compatibilidad de las partículas con la matriz polimérica además no afectar las propiedades ópticas de las nps [71].

En 2010, B. Zhang y colaboradores utilizaron ácido carboxialquilo fosfónico para modificar la superficie del óxido de zinc obteniendo partículas compatibles con superficies no polares [72]. En 2013, J. W. Spalenka y colaboradores estudiaron el incremento de la movilidad electrónica por medio de la modificación superficial del ZnO con ácidos carboxílicos [73].

En 2014, el grupo de trabajo M. Ramasamy y colaboradores estudiaron el efecto del ZnO modificado con silanos y sus propiedades como fotoprotector y donde los silanos no

afectaron las propiedades ópticas del óxido de zinc [74], y los trabajos más recientes como el de J. H. Cho y colaboradores de 2015, utilizaron la modificación superficial en el ZnO para la preparación de papel para la aplicación de filtro UV [75].

Basados en lo reportado en la literatura, se establece que la modificación superficial del ZnO ayudará a mejorar la compatibilidad con los polímeros no polares, además de no abatir sus propiedades mecánicas.

4. Hipótesis

Las propiedades ópticas del óxido de zinc se verán influenciadas por el tamaño de partícula, así como de una fase específica (wurtzita), lo que aunado a la modificación superficial con ácidos grasos ayudará a mejorar la dispersabilidad de éste, en polímeros no polares, además de mantener y/o mejorar las propiedades mecánicas y estabilizarlos a la radiación U.V.

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Obtener nano o micropartículas ZnO modificadas superficialmente con ácidos grasos de diferentes longitudes de cadena, y evaluar sus propiedades como fotoestabilizadores compatibles de polietileno. (La figura 18 muestra un dibujo esquemático de lo que se espera obtener)

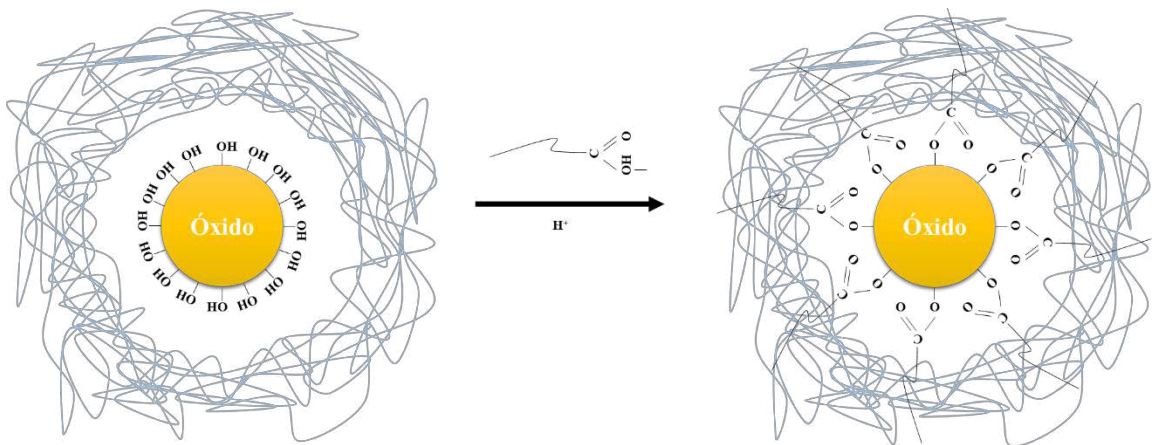


Fig. 18. Esquema de la modificación superficial de las nanopartículas de ZnO con ácido carboxílico y su interacción con la fase amorfa del polietileno.

5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar npsZnO mediante sol-gel con control de tamaño de partícula.
- Modificar la superficie de las nanopartículas con 3 diferentes ácidos grasos de diferente longitud de cadena.
- Preparar mezclas poliméricas con nanopartículas de óxido de zinc modificado superficialmente y sin modificar.
- Evaluar variables estructurales, químicas y morfológicas.
- Evaluar propiedades ópticas (U.V. Vis) y mecánica.

6. Metodología experimental

La metodología experimental de este proyecto se dividirá en tres etapas; 1- Síntesis de nanopartículas, 2- Modificación superficial de las nanopartículas y 3- Preparación de compósitos poliméricos. En cada una de las etapas se seleccionará una muestra con la que se trabajará en la siguiente etapa y así consecutivamente. En la figura 19 se muestra el diagrama de selección de la muestra para cada etapa.

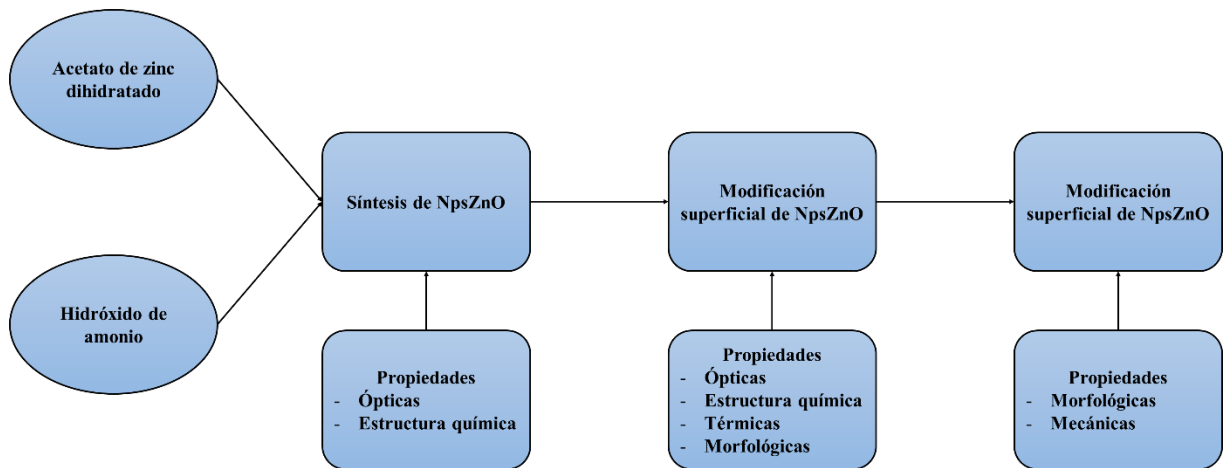


Fig. 19. Diagrama de selección de muestras durante la experimentación.

6.1 Materiales y reactivos

La materia que se empleará para este proyecto será la siguiente; para la síntesis de las nanopartículas de óxido de zinc los reactivos a emplear serán los siguientes: acetato de zinc dihidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amonio (NH_4OH) obtenidos en Fisher Chemical y se utilizaron sin procesos de purificación. Otros reactivos como etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), agua desionizada, metanol (CH_3OH), benceno (C_6H_6) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) obtenidos en CTR y utilizados sin procesos de purificación. Para la modificación superficial de las nanopartículas se utilizarán ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), ácido esteárico

(CH₃(CH₂)₁₆COOH), ácido butírico (C₄H₈O₂) y ácido decanoico (CH₃(CH₂)₈COOH) obtenidos en Sigma Aldrich y utilizados sin procesos de purificación.

6.2 Síntesis de óxido de zinc por método sol-gel

El método sol-gel fue seleccionado para la síntesis de las nano y/o micropartículas de óxido de zinc, ya que éste permite obtener nanopartículas con una morfología y tamaño de partícula controlada.

La síntesis de ZnO se realizó utilizando los reactivos de acetato de zinc dihidratado ((CH₃COO)₂Zn · 2H₂O) e hidróxido de amonio (NH₄OH). A partir de estos reactivos se realizaron dos soluciones acuosas por separado, una donde el acetato de zinc dihidratado se disolvió en etanol y otra donde el hidróxido de amonio se disolvió en agua desionizada, las cuales estuvieron en agitación durante 30 minutos. La relación hidróxido de amonio (NH₄OH)/Acetato de Zinc Dihidratado ((CH₃COO)₂Zn·2H₂O), y temperatura de calcinación se variaron con el objetivo de obtener partículas de ZnO con diferentes tamaños (ver tabla 2).

Tabla 2. Diseño experimental de la síntesis de óxido de zinc.

ZnAc·2H ₂ O		NH ₄ OH		Razón molar molesNH ₄ OH/molesZnAc	Tem. (°C)	Id. de la Muestra
Cnc (M)	V (mL)	Cnc (M)	V (ml)			
0.1	60	0.16	50	1.3	-	M1
					300	M1CT300
					800	M1CT800
0.1	50	0.16	50	1.6	-	M2
					300	M2CT300
					800	M2CT800
0.1	50	0.158	60	1.9	-	M3
					300	M3CT300
					800	M3CT800

La síntesis de las muestras antes mencionadas se realizó a partir del siguiente protocolo:

En una síntesis normal, 1.- la solución de hidróxido de amonio se añadió lentamente (8 mL/min) a una solución de acetato de zinc dihidratado con agitación constante (350 rpm) por espacio de 1 hora. 2.- El gel resultante se filtró. 3.- El resultado del filtrado se sometió a un proceso de secado dentro de una estufa eléctrica durante 24 horas a una temperatura controlada de 70°C.

Los sólidos obtenidos se llevaban a un proceso de molienda manual en un mortero de ágata para homogeneizarlo y posteriormente ser tratado térmicamente a 300 y 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min durante un periodo de tiempo de 2 horas.

Una vez obtenido el óxido de zinc se llevaba a la segunda etapa, la cual es la modificación superficial del ZnO con tres diferentes ácidos grasos.

La modificación superficial del ZnO se realizó, utilizando la muestra M2 seleccionada en la etapa anterior y los ácidos carboxílicos que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Relación ácido carboxílico/ZnO para modificación superficial.

Ácidos	Relación ácido carboxílico/ZnO			
	Cnc (M)	Ácido carboxílico (g)	Cnc (M)	ZnO (g)
Butírico	1	2.16	1	2
Decanoico	1	4.23	1	2
Esteárico	1	6.90	1	2

La síntesis se realiza con agitación constante, se disolvió un volumen de ácido carboxílico en benceno y se agito por 5 minutos, luego se añadieron 5µL ácido sulfúrico y se agitó

por 5 minutos más, posteriormente se agregó el ZnO y se calentó a una temperatura de reflujo y se mantuvo así por un período de 2 horas. La dispersión se enfrió hasta llegar a temperatura ambiente, después se centrifugo y se lavó el óxido con metanol tres veces y se llevó a un proceso de secado dentro de una estufa eléctrica durante 24 horas a una temperatura controlada de 70°C.

6.4 Preparación compósitos poliméricos con nanopartículas de ZnO

Para la preparación de los compósitos se utilizó un equipo Brabender con módulo de mezclado. Primero se preparará un blanco el cual será una mezcla polimérica de polietileno y posteriormente se prepararán las mezclas con nanopartículas de ZnO. Las muestras tendrán la siguiente metodología de trabajo. Se calentó la brabender a 150°C para reblandecer la resina y tener así un mejor mezclado con las npsZnO. Posteriormente se agregaron la resina polimérica y la carga de óxido de zinc, se arrancó el equipo y se mantuvo a revoluciones constantes durante todo el proceso, la mezcla se descargó al obtener una muestra homogénea. Esta masa homogénea se utilizó para realizar placas de polímero.

6.5 Caracterización de las nanopartículas de ZnO y de las mezclas

6.5.1 Termogravimetría (TGA)

Para realizar los termogramas se utilizó un TGA-DSC modelo Q600 SDT marca TA instruments, con una rampa de trabajo de 10 °C/min, y el rango de operación utilizado fue de 20°C a 800°C. Esto se hizo para determinar la temperatura mínima de calcinación para obtener óxido de zinc y conocer el efecto del agente acoplante sobre las nanopartículas de óxido de zinc.

6.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Para conocer la evolución de la síntesis y funcionalización de las muestras, se utilizó un espectrómetro FTIR, marca Perkin Elmer con aditamento de Attenuated Total Reflection (ATR). Por el método ATR se realizaron 32 barridos en un rango de 300 a 4500 cm^{-1} a las muestras en polvo de las mezclas, con una resolución de 4 cm^{-1} .

6.5.3 Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis)

La espectroscopia de UV-Vis se realizó con un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis NIR equipado con una esfera de integración para determinar el porcentaje de reflectancia y calcular la energía de la banda prohibida del óxido de zinc, además conocer si hubo cambios en las propiedades ópticas al modificar superficialmente la muestra.

La energía de banda prohibida fue calculada mediante la medición del porcentaje de energía reflejada ajustado por el modelo de Kubelka-Munk [72,73], ecuación 1:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (1)$$

Donde R_{∞} es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de la radiación incidente que es reflejada por la muestra en todas las direcciones, α es el coeficiente de absorción y S el factor de dispersión.

Las muestras en polvo se analizaron en bolsas de polietileno en un intervalo de 200 a 800 nm. Como blanco se utilizó una bolsa vacía de polietileno. Con los datos obtenidos de porcentaje de reflectancia y aplicando la ecuación 1 se obtuvo la función de remisión de Kubelka-Munk. La energía de banda prohibida (E_g) de las muestras fue calculada usando la ecuación 2, la cual es válida para semiconductores de transición directa.

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, A es una constante y $n=1/2$ para una transición directa.

El valor de E_g se obtuvo extrapolando la pendiente en la gráfica de $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n}$ versus $(h\nu)$ como se muestra en la figura 20

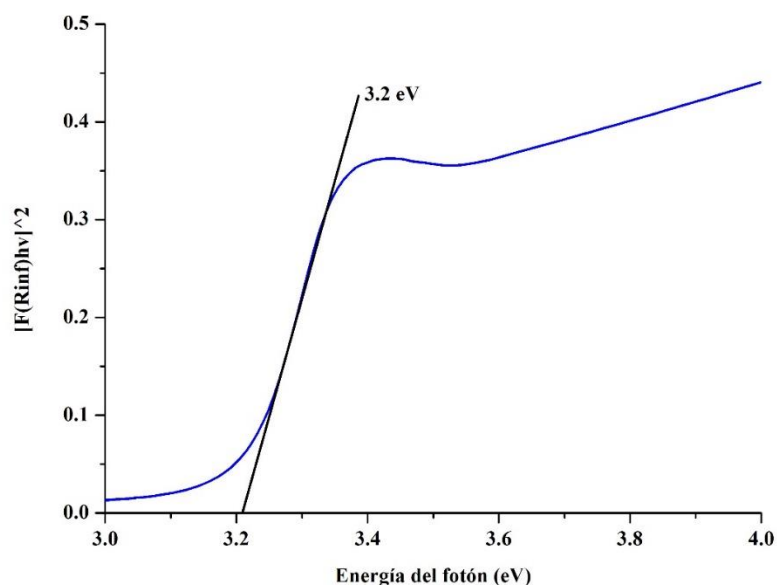


Fig. 20. Extrapolación de la pendiente para obtener el valor de energía de banda prohibida.

6.5.4 Resistencia a la tensión

Para realizar las pruebas de resistencia a la tensión se realizaron placas de polipropileno mediante moldeo por compresión, de las cuales se obtuvieron probetas tipo moño con una longitud de 7.5 cm de largo por 0.6 cm de ancho y un espesor de 0.15 cm véase Figura 21.

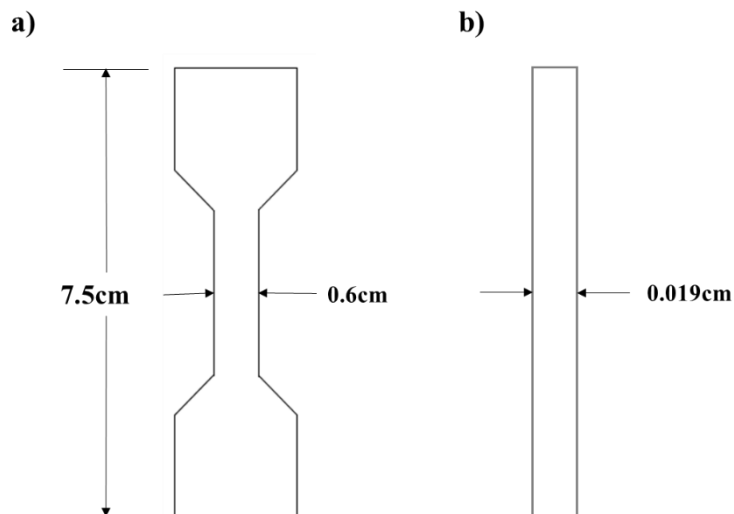


Fig. 21. Probeta tipo moño para prueba de resistencia a la tensión. a) Largo y ancho de la probeta y b) Espesor de la probeta.

La prueba de resistencia a la tensión se realizó para obtener información de las propiedades mecánicas antes y después de ser sometidas a la prueba de intemperismo. La prueba de resistencia a la tensión se realizó en un equipo Shimadzu AGS-X 10KN, los parámetros fueron 3mm de desplazamiento por minuto.

6.5.5 Envejecimiento acelerado

La prueba de intemperismo se realizó con un equipo ATLAS Ci3000+ Weather-Ometer y las muestras se irradiaron con una lampara de xenón por 720 horas.

6.5.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para obtener información de la superficie del blanco y de las mezclas poliméricas con nanopartículas

Para analizar las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova Nano SEM. Los parámetros para analizar las muestras se utilizó un voltaje de 5 KV, una distancia de trabajo de 5 mm, un spot de 4 a 4.9 mm, las magnificaciones que se

utilizaron fueron desde 3 hasta 6 kX aumentos y se usó un detector LVD, esto debido a que las muestras eran placas no conductoras y se analizaron sin recubrimiento.

6.5.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica se utilizó para conocer la morfología y tamaño de las nanopartículas de óxido de zinc, para esto se utilizó un microscopio electrónico FEI-Titan G2 80-300, con los siguientes parámetros 30000 KV y 10000x en magnificaciones. Las muestras se prepararon mediante la deposición de las nps de óxido de zinc en las rejillas para TEM.

7. Resultados y discusión

7.1 Selección de condiciones de reacción

Durante la parte experimental de este proyecto se realizaron exploratorios para encontrar las condiciones de síntesis para obtener óxido de zinc, variando las razones estequiométricas hidróxido de amonio/acetato de zinc dihidratado, las condiciones de tratamiento térmico para el ZnO y los ácidos carboxílicos para llevar a cabo la modificación superficial del óxido de zinc.

7.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) muestras M1, M2 y M3

En la figura 22, se muestra la comparación del precursor de zinc y de las muestras M1, M2 y M3, donde se observan las bandas relacionadas al acetato de zinc dihidratado son 3066 cm^{-1} , atribuida al estiramiento simétrico del grupo hidroxilo (OH) del agua; a 1548 cm^{-1} se encuentra el estiramiento asimétrico del grupo carboxilato (COO); a 1435 cm^{-1} está el estiramiento simétrico del grupo carboxilato (COO); a 1390 cm^{-1} se encuentra el grupo metilo en balanceo (CH_3), a 1058 y 1018 cm^{-1} tenemos el grupo carboxilato en balanceo, a 953 cm^{-1} se encuentra el enlace carbono-carbono, a 690 cm^{-1} se encuentra el grupo carboxilato (COO) en balanceo y por ultimo tenemos a 620 el grupo carboxilato en balanceo fuera del plano (COO) [55].

Asimismo, la Figura 22 muestra los espectros FTIR de las muestras M1, M2 Y M3, en estos se aprecia la similitud de las muestras; a 1541 , 1580 y 1551 cm^{-1} respectivamente, se presentan la banda del grupo carboxilato en estiramiento asimétrico (COO). Además de estas bandas se encuentran las bandas relacionadas el estiramiento asimétrico del grupo carboxilato (COO), 1390 y 1389 cm^{-1} . Esto significa que las muestras aún tienen grupos orgánicos. También se puede observar que existe una diferencia entre

la muestra M2 y las muestras M1 y M3, donde estas últimas presentan la banda característica del óxido de zinc a 400 cm^{-1} , donde la muestra M2 no tiene presente esta banda, indicando así que no se ha llevado a cabo la formación del óxido de zinc.

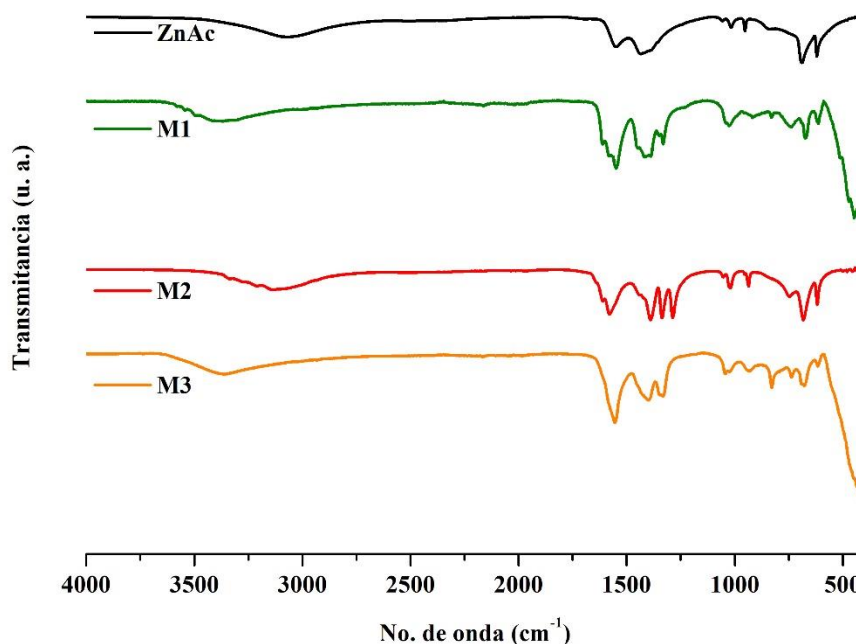


Fig. 22. Espectros de muestras M1, M2 y M3 sin tratamiento térmico.

En la tabla 4 se muestran de manera resumida los números de onda y asignaciones de las bandas para las 3 muestras y el precursor del óxido de zinc.

Tabla 4. Asignación de bandas para las muestras M1, M2 y M3.

No. de onda (cm^{-1})	Experimental				Asignación	Observaciones
	ZnAc	M1	M2	M3		
3084-3110	3066	3380	3100	3377	ν_s (O-H)	Estiramiento simétrico O-H Agua
1540-1580	1548	1541	1580	1551	ν_{as} (COO)	Estiramiento asimétrico COO
1438-1445	1435	-	-	-	ν_s (COO)	Estiramiento simétrico COO
1383-1390	1390	-	1390	1389	δ_{as} (CH ₃)	Balanceo asimétrico CH ₃
1030-1060	1058	1036	1056	1042	ρ (COO)	Rocking COO
1017-1020	1018	-	-	-	ρ (COO)	Rocking COO

953-956	953	911	937	931	ρ (C-C)	Rocking C-C
694-696	690	675	688	688	α (COO)	Balanceo COO
615-622	620	622	622	617	π (COO)	Balanceo fuera del plano COO
500-300	-	445	-	406	(Zn - O)	Vibración del Zn-O

A partir de estos resultados se seleccionó la muestra M2 para llevar a cabo la síntesis de las NpsZnO, ya que el resultado de los espectros FTIR de las muestras indica que esa muestra no ha formado el óxido de zinc, lo cual ayuda a controlar el tamaño de partícula durante el tratamiento térmico [5, 60].

7.2 Primera etapa: Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc

En esta etapa se determinó como sintetizar las nanopartículas de óxido con tratamiento térmico, se realizó un termograma mediante la técnica de termogravimetría, posterior a esta técnica se realizaron los espectros de infrarrojo para determinar la formación del óxido de zinc y por último se evaluaron las propiedades ópticas del óxido zinc.

7.2.1 Termogravimetría (TGA) muestra M2, M2CT300 y M2CT800

En la figura 23 se muestra el termograma del óxido de zinc dihidratado, este termograma se realizó para obtener la temperatura mínima a la cual se puede formar el óxido de zinc. En el termograma se observan varias pérdidas de masa, a esto se le llama descomposición multietapa, donde los productos intermedios son inestables. En las primeras dos etapas se tiene la pérdida de volátiles y de agua ocluida y/o adsorbida en las temperaturas de 50 a 121°C. En la tercer y cuarta etapa se tiene la pérdida de agua por reacción de cristalización y/o productos de gelación en el rango de temperaturas de 238 a 327°C. En la última etapa en el rango de temperaturas de 327 hasta los 800°C, se tiene la pérdida total de los compuestos orgánicos y la formación del óxido de zinc [76, 77].

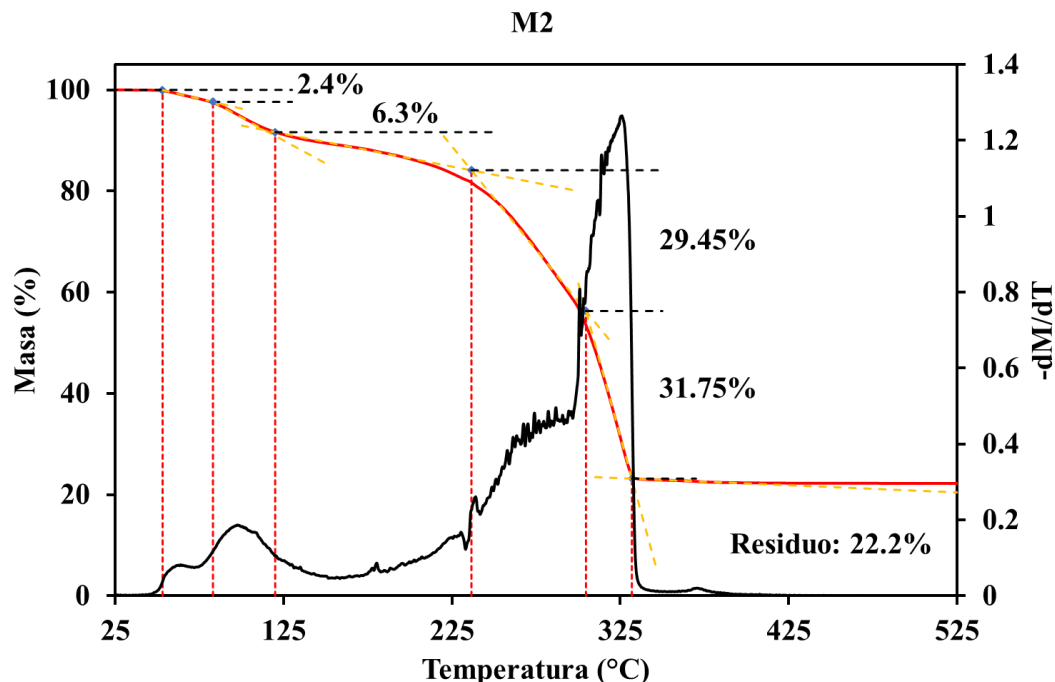


Fig. 23. Termograma del óxido de zinc sin tratamiento térmico (M2).
 Dados los resultados del termograma se seleccionaron las temperaturas de 300°C y 800°C para realizar los tratamientos térmicos, dado que se espera que a mayor temperatura las partículas presenten un tamaño mayor como lo reporta *Li et, al* [78].

En la figura 24 se muestra el termograma de las muestras M2, M2CT300 y M2CT800, las últimas dos muestras fueron preparadas con las temperaturas seleccionadas para la obtención del óxido de zinc. En la imagen se puede notar la diferencia de pérdida en masa de las muestras tratadas a 300 y 800°C contra la muestra sin tratamiento térmico, donde la muestra tiene una pérdida en masa de un 78.25%, esto se debe a la presencia de material orgánico del precursor con el cual fue preparado, mientras que en las muestras tratadas térmicamente la pérdida es de <1% de la masa total de la muestra, donde en las muestras tratadas térmicamente la pérdida en masa es despreciable debido a que el tratamiento térmico elimino el material orgánico del precursor.

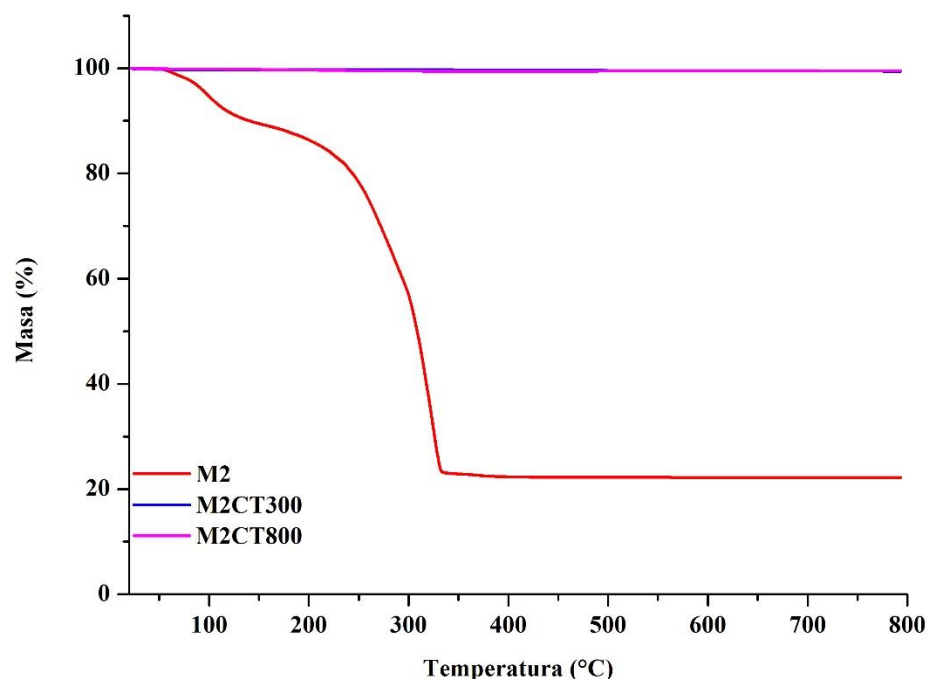


Fig. 24. Comparación de la muestra de óxido de zinc sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 300°C (M2CT300) y 800°C (M2CT800).

Posterior al análisis termogravimétrico se realizaron espectros FTIR del precursor del óxido de zinc de las muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a las temperaturas seleccionadas para la obtención del óxido de zinc.

7.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) muestras ZnAc, M2, M2CT300 y M2CT800

En la figura 25 se muestra el espectrograma de infrarrojo de los materiales de óxido de zinc, en rojo se presenta M2 (óxido de zinc sin tratamiento térmico), la cual es óxido de zinc hidratado, lo que significa que no es el óxido completo, estas muestras presentan la banda del grupo hidroxilo (OH) en estiramiento simétrico a 3062 y 3101 cm^{-1} , a 1541 y 1580 cm^{-1} se presentan las bandas del grupo carboxilato (COO) en estiramiento

asimétrico, además de estas bandas se encuentran las bandas a 1423 y 1435 cm^{-1} las cuales son características del estiramiento simétrico del grupo carboxilato (COO) [55].

Debido a la similitud de estos espectros se realizaron tratamientos térmicos. De acuerdo al termograma realizado se llevaron a cabo los tratamientos térmicos a 300 y 800°C para formar el óxido de zinc, en azul se presenta el espectrograma de la M2CT300 (óxido de zinc tratado a 300°C), y en magenta la M2CT800 (óxido de zinc tratado a 800°C), estas dos muestras presentan la banda característica del óxido de zinc la cual está a 400 cm^{-1} (M-O), en este caso Zn, a pesar de ser óxido de zinc, estas muestras presentan diferencias en M2CT300 siguen presentes las bandas del grupo carboxilato, estas se encuentran a 1580 cm^{-1} y sería en estiramiento asimétrico, y el grupo carboxilato (COO) en balanceo a 662 cm^{-1} , a 1396 tiene el grupo (CH_3) en balanceo simétrico, además de tener la presencia de la banda del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) a 3400 cm^{-1} , mientras que la M2CT800, desaparece la banda del grupo hidroxilo, esto debido al tratamiento térmico, e igualmente las bandas de los grupos carboxilatos y metilos, algunas de las bandas presentes a 2340 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} y 860 cm^{-1} se atribuyen a la absorción de CO_2 de la atmosfera (aire) [60].

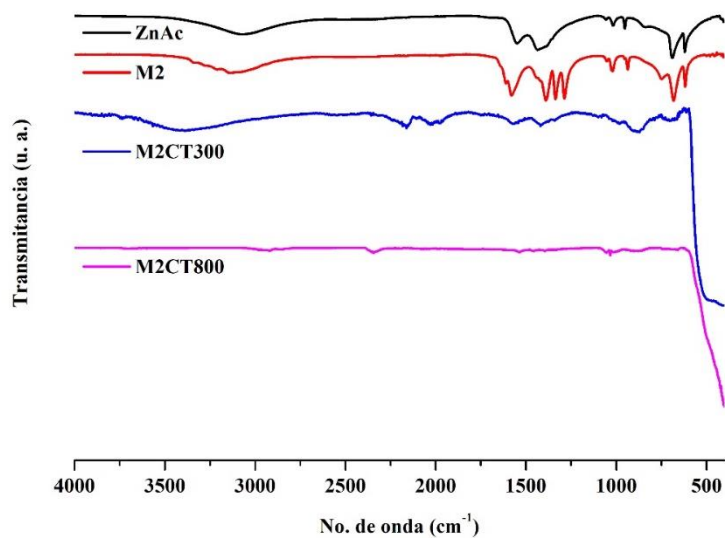


Fig. 25. Comparación de las muestras de óxido de zinc con el precursor.

En la tabla 5 se encuentran las asignaciones de las bandas para los espectros FTIR de la figura 24.

Tabla 5. Asignación de bandas para muestras tratadas térmicamente.

No. de onda (cm ⁻¹)	Experimental				Asignación	Observaciones
	Reportado	ZnAc	M2	M2CT300	M2CT800	
3084-3110	3066	3100	3400	-	ν_s (O-H)	Estiramiento simétrico O-H Agua
1540-1580	1548	1580	1580	-	ν_{as} (COO)	Estiramiento asimétrico COO
1438-1445	1435	-	-	-	ν_s (COO)	Estiramiento simétrico COO
1383-1390	1390	1390	1396	-	δ_{as} (CH ₃)	Balanceo asimétrico CH ₃
1030-1060	1058	1056	-	1030	ρ (COO)	Rocking COO
1017-1020	1018	-	-	-	ρ (COO)	Rocking COO
953-956	953	937	-	931	ρ (C-C)	Rocking C-C
694-696	690	688	662	-	α (COO)	Balanceo COO
615-622	620	622	-	-	π (COO)	Balanceo fuera del plano COO
500-300	-	-	400	400	(Zn - O)	Vibración del Zn-O

Analizadas las muestras se requirió hacer una medición de las propiedades ópticas de las mismas mediante espectrometría de UV-Vis.

7.2.3 Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis) muestras M2CT300 y M2CT800

La figura 26 muestra los espectros de reflectancia difusa de las muestras de óxido de zinc. Cabe recalcar que solo se midieron las muestras de los óxidos tratados térmicamente, ya que estos son el producto final de la síntesis por el método sol-gel. Para las muestras los valores de la banda prohibida (E_g) fueron mayores a 3 eV, lo cual indica que la absorción se da en la región UV del espectro electromagnético.

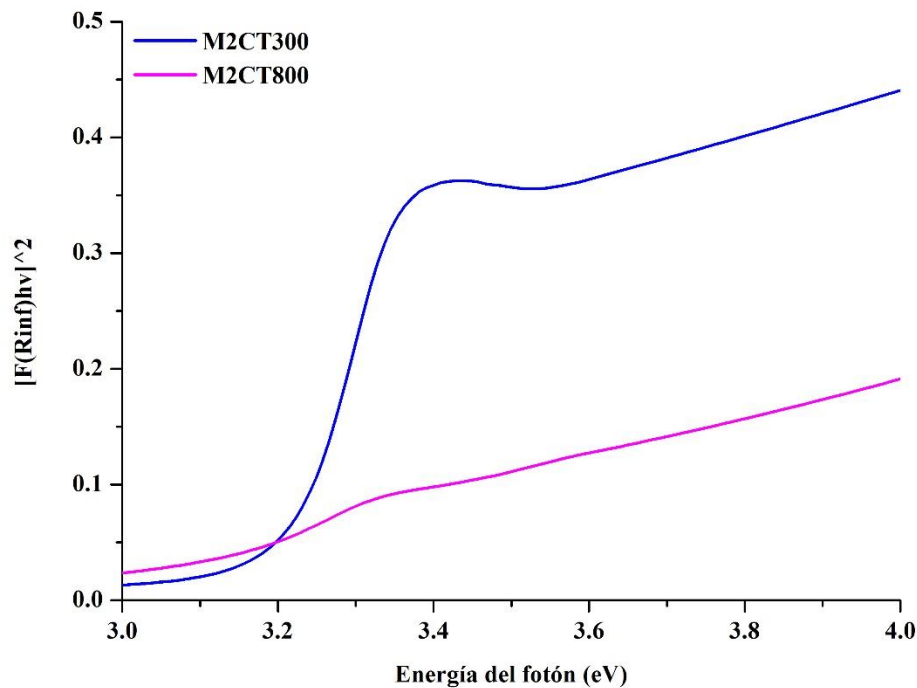


Fig. 26. Espectros de reflectancia difusa del óxido de zinc.

Los valores de banda prohibida para cada muestra, para la muestra M2CT300 el E_g fue de 3.2 eV y para la muestra M2CT800 el E_g fue 3.0 eV. Como se mencionó anteriormente

estos valores se encuentran dentro de lo reportado en la literatura como un band gap fotocatalítico.

A partir de estos resultados se decidió realizar la caracterización de las partículas por microscopia electrónica de transmisión.

7.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) muestras M2CT300 y M2CT800

En la figura 27 se muestran las micrografías de las muestras M2CT300 y M2CT800, en estas imágenes se puede observar la morfología de las partículas, que en general es cuasi esférica.

Además, en el inciso b) podemos que observar a una menor magnificación de la muestra del inciso a), esto se hizo para poder comparar el tamaño de partícula de manera visual, de este modo podemos ver que las partículas son mayores, también se observó la morfología, donde, no solo se encuentran partículas cuasi esféricas, sino que observan placas con geometrías regulares y similares a un hexágono.

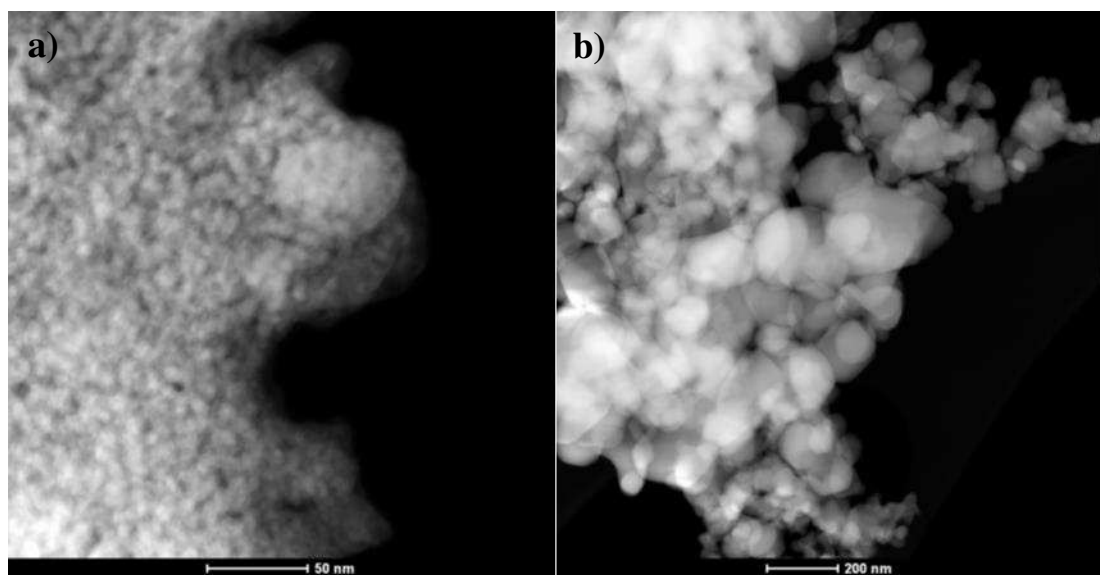


Fig. 27. Micrografías de óxido de zinc. a) M2CT300 y b) M2CT800.

Para corroborar el tamaño de partícula de las muestras de óxido de zinc se llevó a cabo la medición del tamaño de partícula, cuyo resultado se muestra en los histogramas correspondientes.

En la figura 28 se muestran los histogramas de las muestras de óxido de zinc. En estos se puede observar que en el inciso a) se tiene un tamaño de partícula alrededor de los 7.8 nm, además de tener una desviación estándar cerrada, esto significa que se tiene un buen control de tamaño.

En el inciso b) se puede observar que la desviación estándar se ensancho, esto se debe al tratamiento térmico, el cual desestabilizó las partículas permitiendo así que estas comenzarán un proceso de aglomeramiento, el cual dio como resultado el crecimiento de las partículas.

A partir de lo mencionado anteriormente, se puede decir que el efecto del tratamiento térmico implicó un aumento en el tamaño de partícula de aproximadamente 38 %, la modificación superficial de la muestra tratada a 300°C implicó un incremento de aproximadamente 11.3 %, la diferencia indica que en esta última hubo coalescencia de las nanopartículas posiblemente debido a un proceso de sinterización.

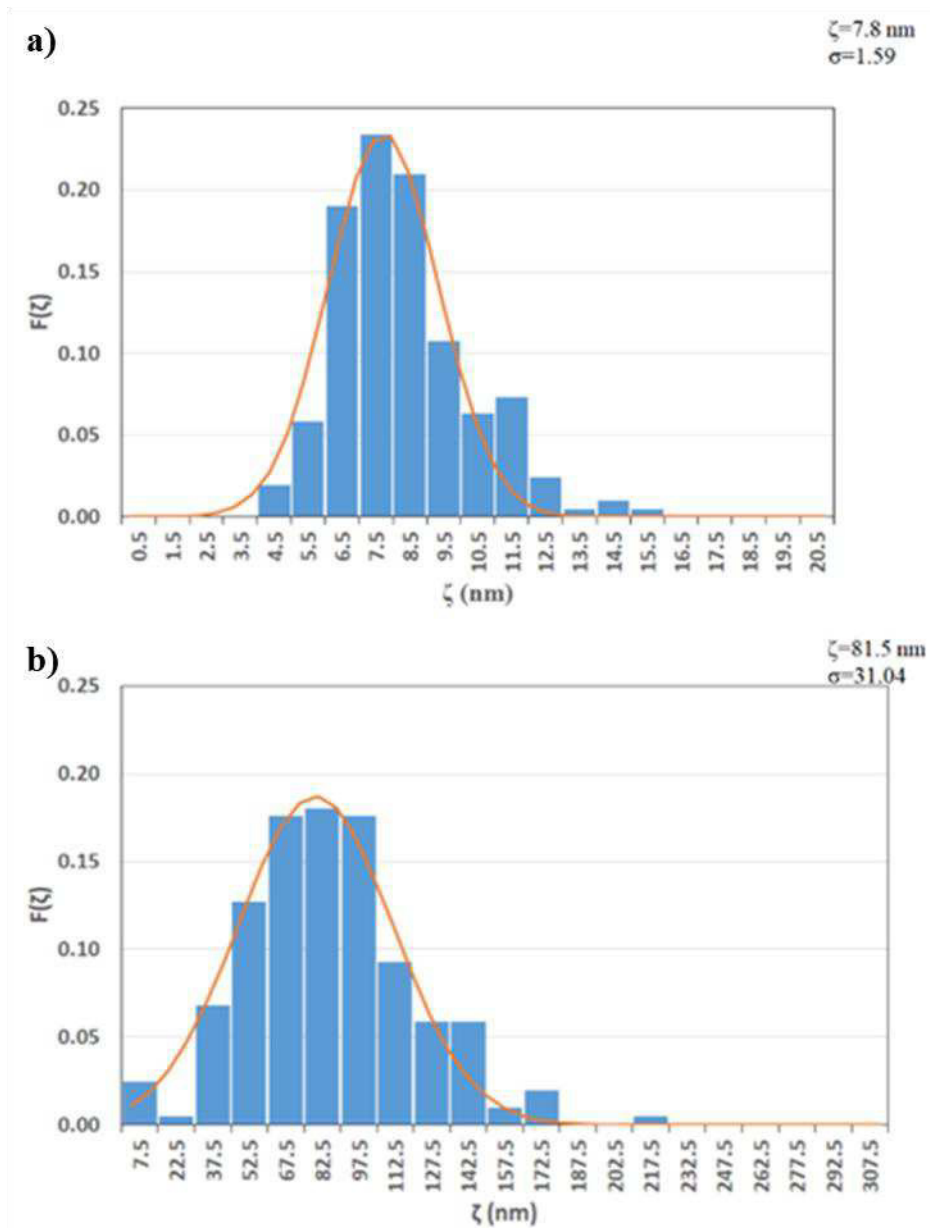


Fig. 28. Histogramas de las muestras a) M2CT300 y b) M2CT800.

Para conocer la estructura cristalina de los óxidos de zinc se realizó la caracterización de difracción de electrones. La figura 29 se muestran los difractogramas de las cuatro muestras en las que se identifican los puntos más brillantes de cada difracción con los planos reportados para el ZnO en su forma de cincita (véase tarjeta JCPDS 36-1451) que

tiene una celda unidad hexagonal con un grupo espacial $P6_3mc$, siendo así una estructura tipo Wurtzita.

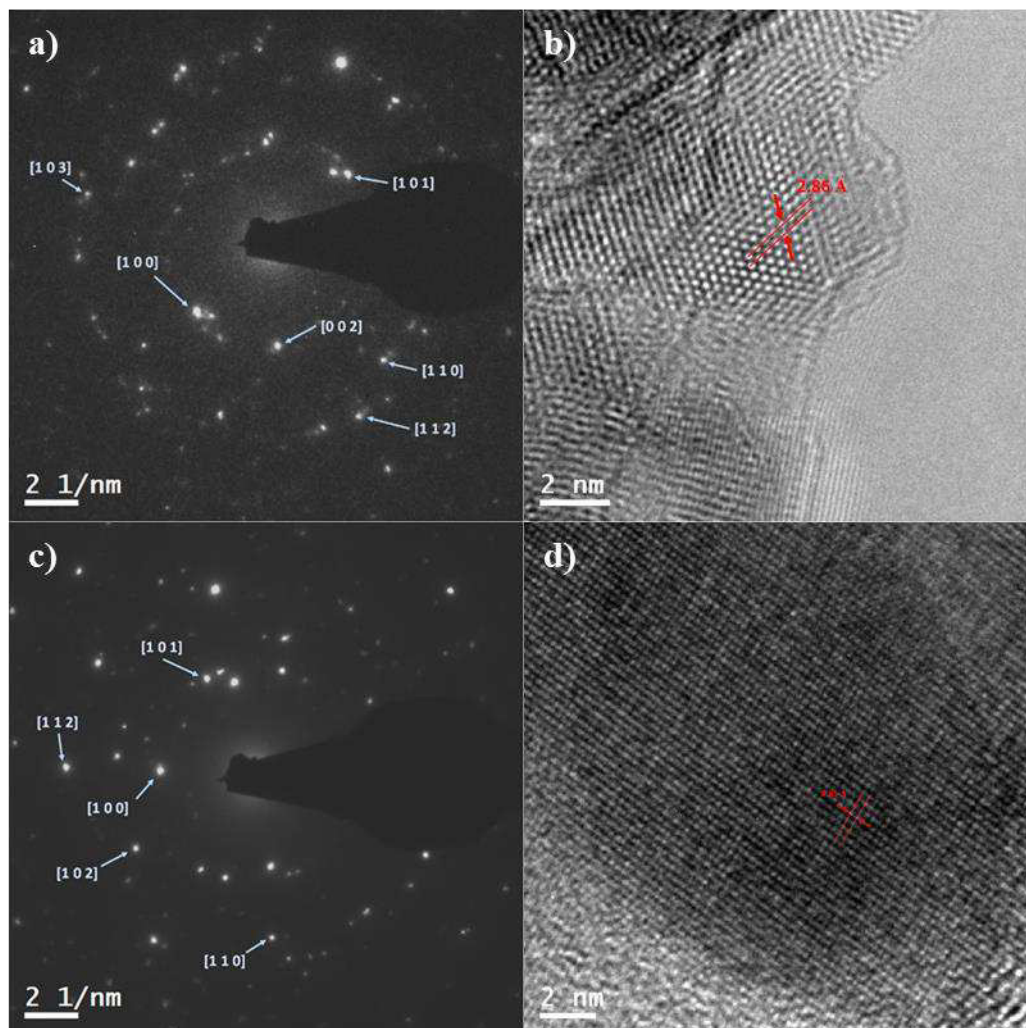


Fig. 29. Imágenes de TEM, M2CT300 a) Difractogramas de electrones y b) micrografía de alta resolución. M2CT800, c) Difractograma de electrones y d) micrografía de alta resolución.

En la tabla 6 se resumen los resultados de las distancias interplanares para los planos cuya intensidad se reporta en la tarjeta como mayor a 23 respecto a la más intensa (100).

Tabla 6. Distancias interplanares en Å de las principales señales en la tarjeta JCPDS 36-1451 e identificadas en los patrones de difracción correspondientes.

Plano	Referencia	Muestra	
	JCPDS 36-1451	M2CT300	M2CT800
[1 0 1]	2.4759	2.4759	2.5044
[1 0 0]	2.8143	2.8159	2.83
[0 0 2]	2.6033	2.6449	-
[1 0 2]	1.9111	-	1.9122
[1 1 0]	1.6247	1.6358	1.6264
[1 0 3]	1.4771	1.4439	-
[1 1 2]	1.3781	1.3785	1.4322

También se midieron las distancias interplanares mostradas en la figura 29b y 29d de este documento resultando en distancias interplanares coincidentes satisfactoriamente con el plano [1 0 0] reportado en la tarjeta JCPDS 36-1451 y cuyos resultados se resumen en la tabla 7.

Tabla 7. Medidas interplanares [100] de referencia y medidas en las imágenes de HTEM utilizando el software Gatan.

Muestra	JCPDS 36-1451	M2CT300	M2CT800
d (Å)	2.8143	2.86	2.85

7.3 Segunda etapa: Modificación superficial del óxido de zinc

En esta etapa se realizó la modificación superficial de los óxidos de zinc para volverlos más afines con la matriz polimérica en la que serán depositados.

7.3.1 Termogravimetría (TGA) muestras M2CT300AB, M2CT300AD, M2CT300AE, M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE

Después de haber llevado a cabo la modificación superficial del óxido de zinc con los ácidos grasos, se llevaron a cabo los análisis por termogravimetría para corroborar en base a la pérdida en peso si se logró la modificación del óxido. En la figura 30 se muestra el termograma del óxido de zinc tratado a 300°C sin modificar y modificado con los tres ácidos grasos seleccionados para la modificación. En esta imagen se puede apreciar la pérdida en masa de las muestras modificadas superficialmente, ya que estas pierden alrededor de un 5.27%, 667.69% y un 6.23% de su masa, esto para las muestras M2CT300AB, M2CT300AD y M2CT300AE respectivamente. En las tres muestras existen dos etapas, donde, la primera etapa consiste en la pérdida de grupos volátiles como el agua de absorción y desorción. En la segunda etapa se lleva a cabo la pérdida de los componentes orgánicos en la muestra, en este caso los ácidos grasos con los que se modificaron las muestras. Estas pérdidas en peso se deben a la desorción y disociación de los grupos orgánicos de la superficie; y también indican que hay una mayor cantidad de grupos orgánicos en la muestra con ácido decanoico que en las muestras de ácido butírico y esteárico. [77, 79].

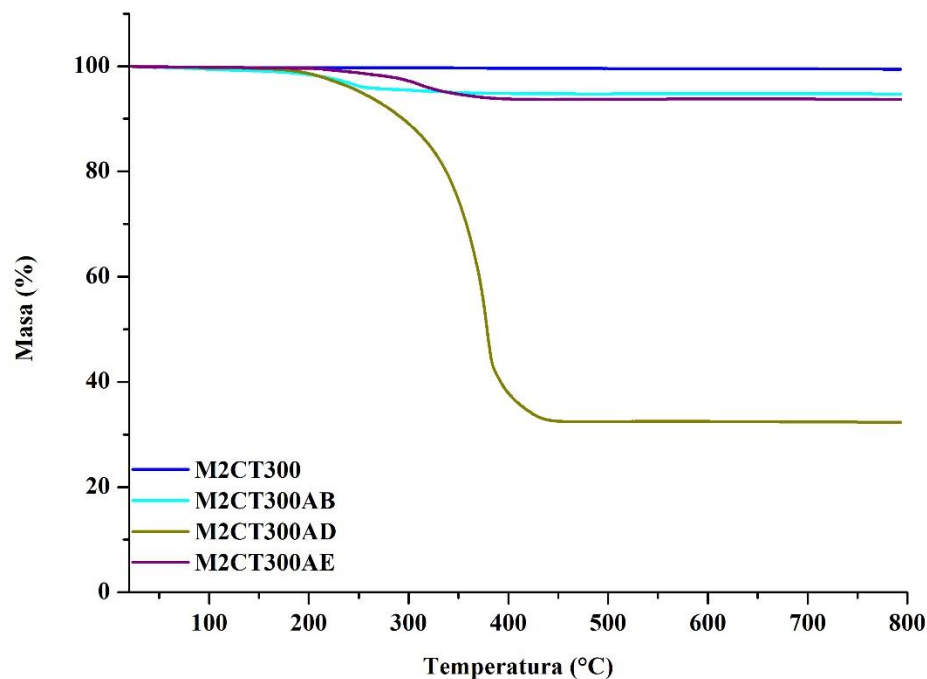


Fig. 30. Termograma del óxido de zinc tratado a 300°C y modificado con ácido butírico, decanoico y esteárico.

Para el óxido de zinc tratado a 800°C también se realizaron sus respectivos análisis por la técnica de termogravimetría. En la figura 31, se muestra la comparación de la muestra tratada a 800°C sin modificar y modificada superficialmente con ácidos grasos, al igual que en la figura anterior se aprecia una mayor pérdida en masa en las muestras que fueron modificadas con ácidos grasos, las pérdidas en masa fueron de 18.24%, 68.05% y un 3.67%, estos porcentajes para las muestras M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE, respectivamente. Al igual que en le termograma anterior, las muestras pierden masa en dos etapas, en la primera etapa se pierden el agua de absorción y desorción y en la segunda etapa se pierden los productos orgánicos de los ácidos grasos que están adheridos a la

superficie de los óxidos de zinc, así como lo reportan Shiwar, Z. K. y M. Maaza y Veriansayah B. et al. [77, 79].

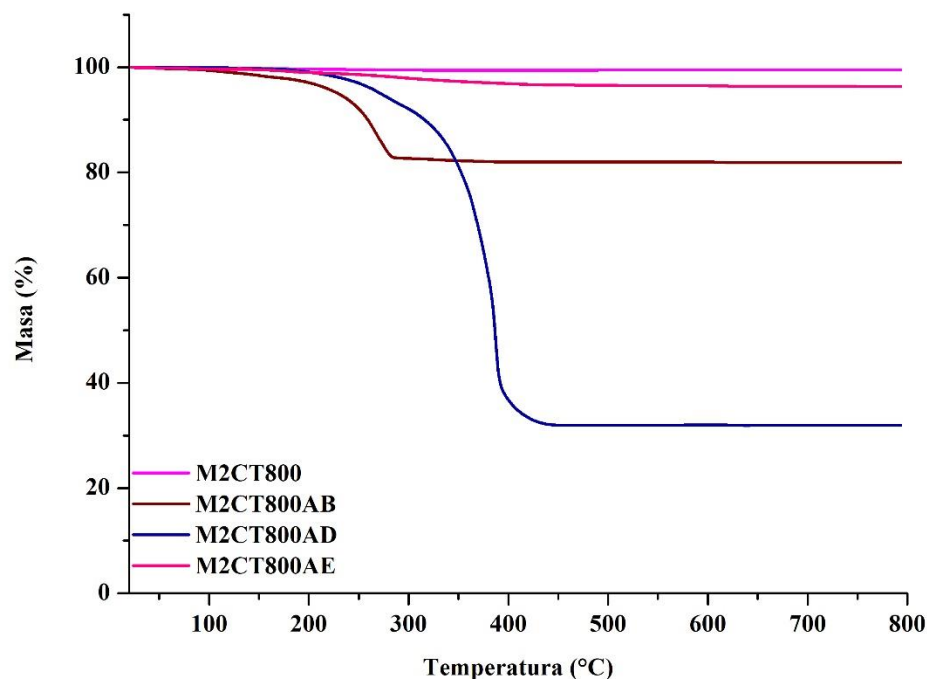


Fig. 31. Termograma del óxido de zinc tratado a 800°C y modificado con ácido butírico, decanoico y esteárico.

A partir de los datos obtenidos de este análisis se decidió realizar los análisis por medio espectroscopia de infrarrojo para corroborar si existen cambios en la estructura química del material.

7.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) muestras M2CT300AB, M2CT300AD, M2CT300AE, M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE

En la figura 32 se muestra el espectrograma de la M2CT300 y la M2CT800 modificados superficialmente con los tres ácidos grasos seleccionados. En las muestras modificadas con el ácido butírico se puede observar la presencia de grupos hidroxilo a 3400 cm^{-1} , también se puede apreciar la banda de los metilenos ($-\text{CH}_2-$) alrededor de 2850 cm^{-1} , y la

banda del grupo -CH_3 en balanceo asimétrico a 1390 cm^{-1} , además de presentar las bandas relacionadas a la vibración simétrica del grupo carboxilato (COO) a 1560 cm^{-1} .

En las muestras modificadas con ácido decanoico se puede observar la ausencia de banda del grupo hidroxilo, también se aprecia la aparición de nuevas bandas alrededor de los 2900 cm^{-1} las cuales son características del grupo carbonilo, al igual que el ácido que el ácido butírico, el ácido decanoico muestra la banda del grupo metileno ($\text{-CH}_2\text{-}$) alrededor de los 2850 cm^{-1} , además de la banda alrededor de los 1400 cm^{-1} del grupo carbonilo, también tienen las bandas a 1550 cm^{-1} del grupo carboxilato (COO) con estiramiento simétrico.

Por último, la muestra modificada con ácido esteárico es similar a las muestras modificadas con ácido decanoico, debido a que muestra la ausencia del grupo hidroxilo y tiene la presencia de pequeñas bandas de grupos carbonilos a 2900 cm^{-1} . También se observa la presencia del metileno ($\text{-CH}_2\text{-}$) alrededor de los 2850 cm^{-1} , además de la banda alrededor de los 1400 cm^{-1} del grupo carbonilo; también las bandas a 1550 cm^{-1} del grupo carboxilato (COO) con estiramiento simétrico. La ausencia de bandas del grupo hidroxilo es importante debido ya que es un indicativo de la modificación superficial de las muestras ya que el ácido graso tiende a interactuar con la superficie de la nanopartícula la cual tiene grupos hidroxilos en su superficie debido al método de síntesis. Otro factor importante es la presencia de las bandas de los grupos carbonilos ya que al igual que la banda de hidroxilos es indicativa de que se llevó a cabo la modificación superficial del óxido de zinc [79].

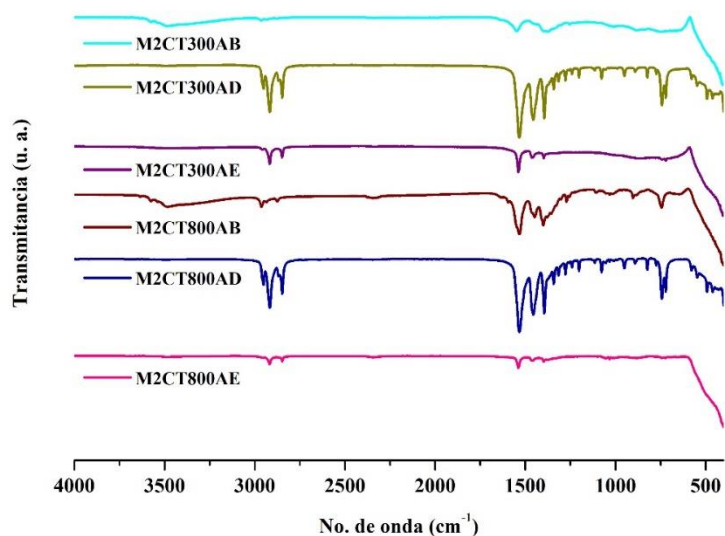


Fig. 32. Espectro de infrarrojo de los óxidos de zinc modificados superficialmente.

En la tabla 8 se encuentran las asignaciones de las bandas para las muestras modificadas superficialmente con los ácidos grasos.

Tabla 8. Asignación de bandas para las muestras tratadas a 300 y 800 °C modificadas con ácidos grasos.

No. de onda (cm ⁻¹)	Experimental			Asignación	Observaciones
	Reportado	M2CT300AB	M2CT300AD	M2CT300	
3084-3110		3400	-	-	v _s (O-H) Estiramiento simétrico O-H Agua
2900		-	2900	2900	-COOH Grupo carbonilo
2850		2850	2845	2850	-CH ₂ Vibración de los grupos metilenos
1540-1580		1560	1534	1550	v _{as} (COO) Estiramiento asimétrico COO
1438-1445		-	1462	-	v _s (COO) Estiramiento simétrico COO

1383-1390	1390	1396	-	δ_{as} (CH ₃)	Balanceo asimétrico CH ₃
1030-1060	-	1068	-	ρ (COO)	Rocking COO
1017-1020	-	-	-	ρ (COO)	Rocking COO
953-956	-	950	-	ρ (C-C)	Rocking C-C
694-696	-	-	-	α (COO)	Balanceo COO
615-622	-	-	-	π (COO)	Balanceo fuera del plano COO
500-300	413	393	-	(Zn - O)	Vibración del Zn-O

A partir de estos resultados y los obtenidos de las termogravimetrías se corroboró la modificación superficial de las NpsZnO, donde los termogramas indican que las muestras que pierden un mayor porcentaje en peso tienen una mayor cantidad de grupos orgánicos que modifican la superficie de las partículas; y por el contrario, una menor pérdida en peso indica menor cantidad grupos orgánicos modificando la superficie del óxido de zinc, y esto se corrobora con los espectros FTIR.

7.3.3 Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis) muestras M2CT300AB, M2CT300AD, M2CT300AE, M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE

En la figura 33, se muestran los espectros de reflectancia difusa de la muestra 2 tratada a 300 y 800°C y modificadas superficialmente con tres tipos de ácidos grasos. En estos espectros al igual que en los anteriores los valores de banda prohibida son iguales y mayores a tres, esto significa que la modificación superficial no afectó sus propiedades ópticas.

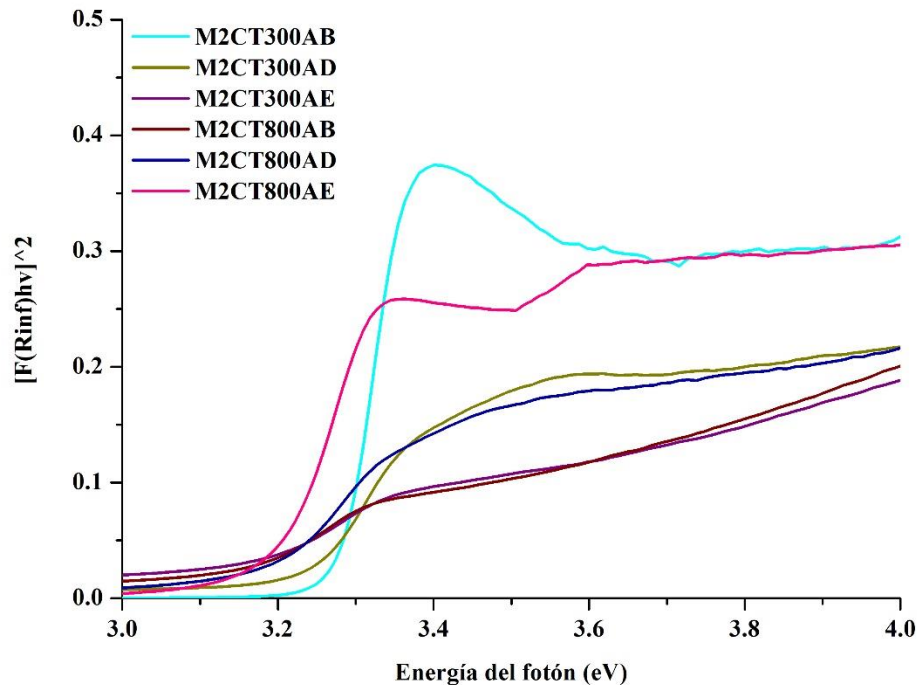


Fig. 33. Espectros de reflectancia difusa del óxido de zinc modificado superficialmente con ácidos grasos.

A partir de los datos recabados de las caracterizaciones se obtuvo un óxido de zinc modificado superficialmente con un ácido graso con una longitud de cadena hidrocarbonada conocida, donde la modificación superficial no afectó las propiedades ópticas del mismo y con esto se avanzó a la tercera etapa.

7.4 Tercera etapa: Preparación de compósitos de polietileno con óxido de zinc

Durante esta etapa se desarrollaron las mezclas de polietileno de alta densidad con el óxido de zinc modificado y se realizaron las pruebas de envejecimiento acelerado en cámara intemperismo para posteriormente realizar pruebas mecánicas a las muestras obtenidas.

7.4.1 Prueba de resistencia a la tensión muestras PE, M2CT300AB, M2CT300AD, M2CT300AE, M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE

En la figura 34 se muestra el gráfico de elongación a la rotura de las muestras de polietileno de alta densidad con óxidos modificados y sin modificar, antes y después del envejecimiento acelerado. Las muestras con ZnO modificado superficialmente no alcanzan elongación a la rotura debido a que el equipo en el que se realizó la prueba no tenía un rango mayor. Por lo tanto, se tomó como referencia la rotura del polietileno sin aditivar para poder hacer comparaciones entre las muestras.

El polietileno de alta densidad sin aditivar presenta una caída en la elongación de 64% después del envejecimiento acelerado, lo mismo sucede con las muestras de polietileno con ZnO sin modificar donde estas tienen caídas de 24% y 31%. Por otro lado, las muestras de polietileno de alta densidad con ZnO modificado experimentan una caída menor a la del polietileno sin aditivar.

La muestra que se toma como patrón es el polietileno de alta densidad sin aditivar, de este parten todas las comparaciones entre las muestras. Esta muestra tiene una elongación a la rotura de 170% antes del envejecimiento acelerado. Después del envejecimiento acelerado tiene una caída de 64% en la elongación a la rotura, tomando estos datos se realizaron las comparaciones necesarias entre las muestras con ZnO modificado superficialmente y sin modificar.

La muestra M2CT300 tuvo una elongación a la rotura 100% antes del envejecimiento acelerado, después de esto tiene una caída de 21%, esto es indicativo de una fragilización de la matriz polimérica debido a una mala dispersión de las partículas, lo cual es un comportamiento esperado debido a la adición de cargas en la matriz polimérica.

En las muestras con nanopartículas la resistencia a la rotura es mayor, excepto en el caso de la muestra M2CT300AD. En este caso las tres muestras no tuvieron elongación a la rotura aparente debido a que el equipo en el que se realizó el ensayo no tuvo una escala mayor. De este punto se tomó la elongación del polietileno sin aditivar para realizar las comparaciones, donde estas muestras obtuvieron un elevado porcentaje de elongación a la rotura debido a efectos de mejor dispersión de las partículas de óxido de zinc y un efecto de lubricación debido al contenido de ácido graso con el cual se modificó superficialmente la partícula.

En la muestra M2CT300AB el porcentaje de elongación a la rotura fue de 34%, este porcentaje indica un incremento de las propiedades mecánicas después del envejecimiento acelerado, lo cual indica un efecto de fotoestabilización al no abatir las propiedades del polietileno.

En el caso de la muestra con ácido decanoico el efecto es de fotocátalisis debido a que el porcentaje de elongación a la rotura es de 73%, este comportamiento es indicativo de fragilización debido a la adición de cargas a la matriz, las cuales se vuelven puntos de concentración de esfuerzos si estas mismas no están dispersas adecuadamente; y que favorecen el comportamiento fotocatalítico de las mismas debido a que este es un fenómeno que compite con el de fotoestabilización.

Por último, tenemos la muestra M2CT300AE, la cual se comportó como el polímero sin npsZnO antes y después del envejecimiento acelerado debido a que no presentó elongación a la rotura, lo que indica que no hubo pérdida de las propiedades mecánicas del material.

De los datos obtenidos se puede apreciar como las muestras M2CT300AB y M2CT300AE, tienen una elongación a la rotura mayor, lo que indica que estas dos muestras funcionan como refuerzos en el polietileno de alta densidad hablando desde el punto de vista mecánico y desde el punto de vista fotoquímico como fotoestabilizadores, por el contrario, las muestras M2CT300 y M2CT300AD actúan como cargas debido a la enorme disminución de la elongación a la rotura y como fotocatalizadores.

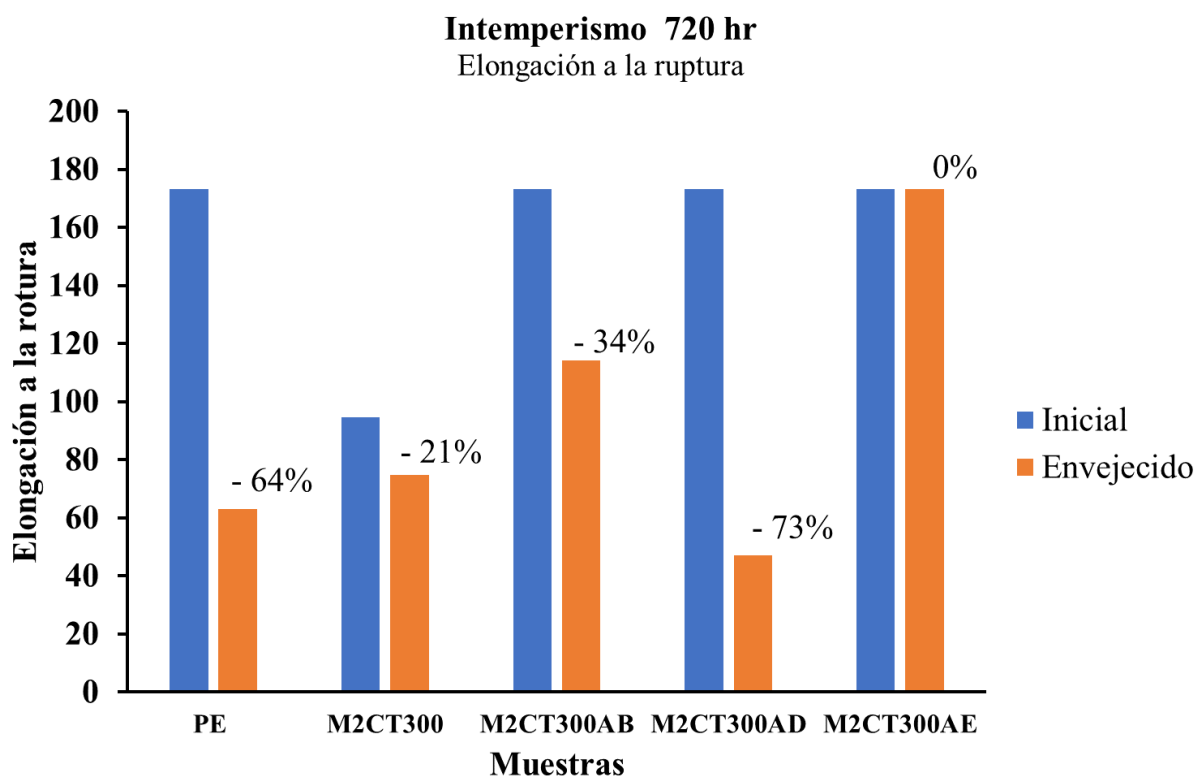


Fig. 34. Gráfico de elongación a la rotura de muestra M2CT300 y modificado con ácidos grasos, antes y después de envejecimiento acelerado.

Posterior a la medición de las muestras tratadas a 300°C se realizó la medición de las muestras tratadas a 800°C. En la figura 35 se muestra el gráfico de elongación a la rotura de las muestras M2CT800, M2CT800AB, M2CT800AD y M2CT800AE.

En la imagen se muestra la comparación de la muestra patrón del polietileno con las muestras de ZnO modificado. Al igual que en las muestras analizadas a 300°C se tomó como punto de partida y de comparación.

En la muestra M2CT800 el porcentaje de elongación a la rotura antes del envejecimiento no fue alcanzado y después del envejecimiento acelerado fue de 34%, comparando las propiedades mecánicas iniciales con las del polietileno sin aditivar y la muestra M2CT300, indican un incremento de compatibilidad, el cual puede deberse al tratamiento térmico de la partícula, después del envejecimiento también se nota una menor disminución en propiedades mecánicas lo cual indica que se pudo llevar a cabo un efecto de fotoestabilización.

En la muestra M2CT800AB se tiene una caída de elongación a la rotura de 66% donde este comportamiento después del envejecimiento acelerado es similar al de la muestra de polietileno sin aditivar, lo que significa que mantuvo las propiedades mecánicas del material base.

En el caso de la muestra M2CT800AD tiene una caída de elongación a la rotura de 99% donde este abatió totalmente las propiedades mecánicas y evidenciando un efecto fotocatalizador de las partículas de óxido de zinc.

Y por último la muestra M2CT800AE la cual tuvo una caída de la elongación a la rotura de 18%, donde se comportó similar a la muestra M2CT300AE, lo que indica que las muestras con este ácido tienen una mejor dispersión en la matriz polimérica, además de mantener las propiedades mecánicas después del envejecimiento acelerado.

De esta manera se puede describir el comportamiento de las muestras cómo cargas y/o refuerzos desde el punto de vista mecánico, donde M2CT300AD se comportó como carga debido a la baja elongación a la rotura que presento antes y después del envejecimiento acelerado, además de evidenciar un efecto fotocatalítico después del envejecimiento acelerado debido al abatimiento de las propiedades mecánicas después de este. Por el lado de los refuerzos se tiene a las muestras M2CT800AB y M2CT800AE, además de la muestra sin modificación superficial, donde éstas presentan propiedades mecánicas similares a las de la muestra base de polietileno sin aditivar antes y después del envejecimiento acelerado, lo que evidencia un comportamiento fotoestabilizador del óxido de zinc modificado superficialmente.

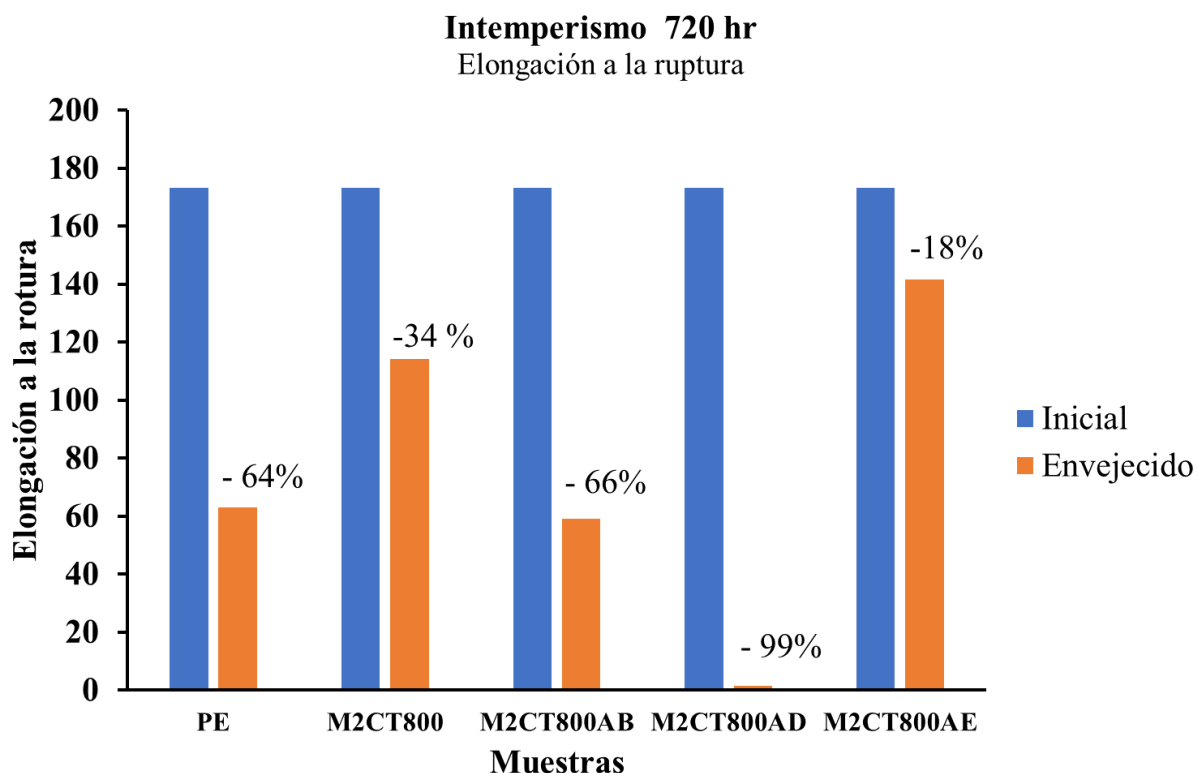


Fig. 35. Gráfico de elongación a la rotura de muestra M2CT300 y modificado con ácidos grasos, antes y después de envejecimiento acelerado.

En la tabla 9 se muestran las propiedades mecánicas de las mezclas de polietileno con óxido de zinc modificado y sin modificar, donde se puede apreciar de una mejor manera como se comportaron las muestras, antes y después del envejecimiento acelerado. Antes del envejecimiento acelerado la mitad de las muestras se comportaban como refuerzos para el polietileno, debido a la poca o nula disminución en las propiedades mecánicas, después del envejecimiento acelerado estas se comportaron como refuerzos y cargas, donde la muestra que tiene un notorio comportamiento como carga es la M2CT800AD, esto puede deberse a que el óxido de zinc actuó como fotocatalizador. Esto se puede inferir debido a que las propiedades mecánicas se abatieron después del envejecimiento acelerado. También esto se puede deber a la concentración de NpsZnO que se agregó al polietileno lo cual disminuyó sus propiedades mecánicas, así como lo reportan Dong Wook Chae en 2005 y Ge, J., et al. en 2010, donde las concentraciones iguales o mayores al 5% en peso afectan las propiedades mecánicas de la matriz polimérica.

Tabla 9. Propiedades mecánicas de las mezclas de polietileno con óxido de zinc.

Muestra	Antes de envejecimiento acelerado			Después de envejecimiento acelerado		
	$\sigma_{\text{Máximo}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{Último}}$ (%)	$\sigma_{\text{Máximo}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{Último}}$ (%)
PE	100	8100	173.2	95	8200	62.9
M2CT300	86	6100	94.5	89	6800	74.8
M2CT300AB	160	6800	-	160	8600	114.1
M2CT300AD	150	5900	-	59	5500	47.2
M2CT300AE	88	7400	-	130	6700	173.2
M2CT800	110	8100	-	100	6100	114.1
M2CT800AB	77	6700	-	67	6400	59.0
M2CT800AD	180	8200	-	70	6200	1.4
M2CT800AE	130	5400	-	110	6700	141.7

De acuerdo con los resultados del ensayo de tensión, la elongación de las muestras resultó ser mayor a la elongación final del polietileno virgen, esto indica que el ZnO ayuda a

mantener las propiedades mecánicas del polietileno, aunque después del envejecimiento acelerado funciona más como una carga en ciertas muestras. Además, los resultados de FTIR, indican que se llevó a cabo la modificación superficial de las npsZnO, donde los resultados del cálculo del band gap muestran que las propiedades ópticas no se vieron afectadas. A partir de los resultados anteriores se seleccionaron las muestras M2CT300, M2CT300AD, M2CT800 y M2CT800AD para realizar el análisis por microscopia electrónica de barrido.

7.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) muestras M2CT300, M2CT300AD, M2CT800 y M2CT800AD

En la figura 36, se muestran las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido de las muestras de polietileno con óxido de zinc. En el inciso a) se muestra el polietileno sin óxido de zinc. En esta imagen además se puede apreciar que la fractura de la muestra de polietileno fue de tipo dúctil, esto se aprecia debido a los diferentes relieves que se pueden observar en la muestra, en el inciso b) tenemos imágenes de la muestra M2CT300, donde se muestra la superficie de la muestra después de ser fracturada donde se aprecia que no hay npsZnO en la superficie del polietileno. En la imagen del inciso c) se observa la muestra M2CT300AD, en esta imagen se puede apreciar como las partículas están más dispersas a lo largo de la matriz, y en este caso las partículas se encuentran adheridas a la matriz, esto debido a la ausencia de grietas alrededor de las partículas. En el inciso d) se aprecia la muestra M2CT800AD, donde hay una forma más cristalina y definida de las partículas, además de apreciar que existe una dispersión más homogénea alrededor de la matriz polimérica.

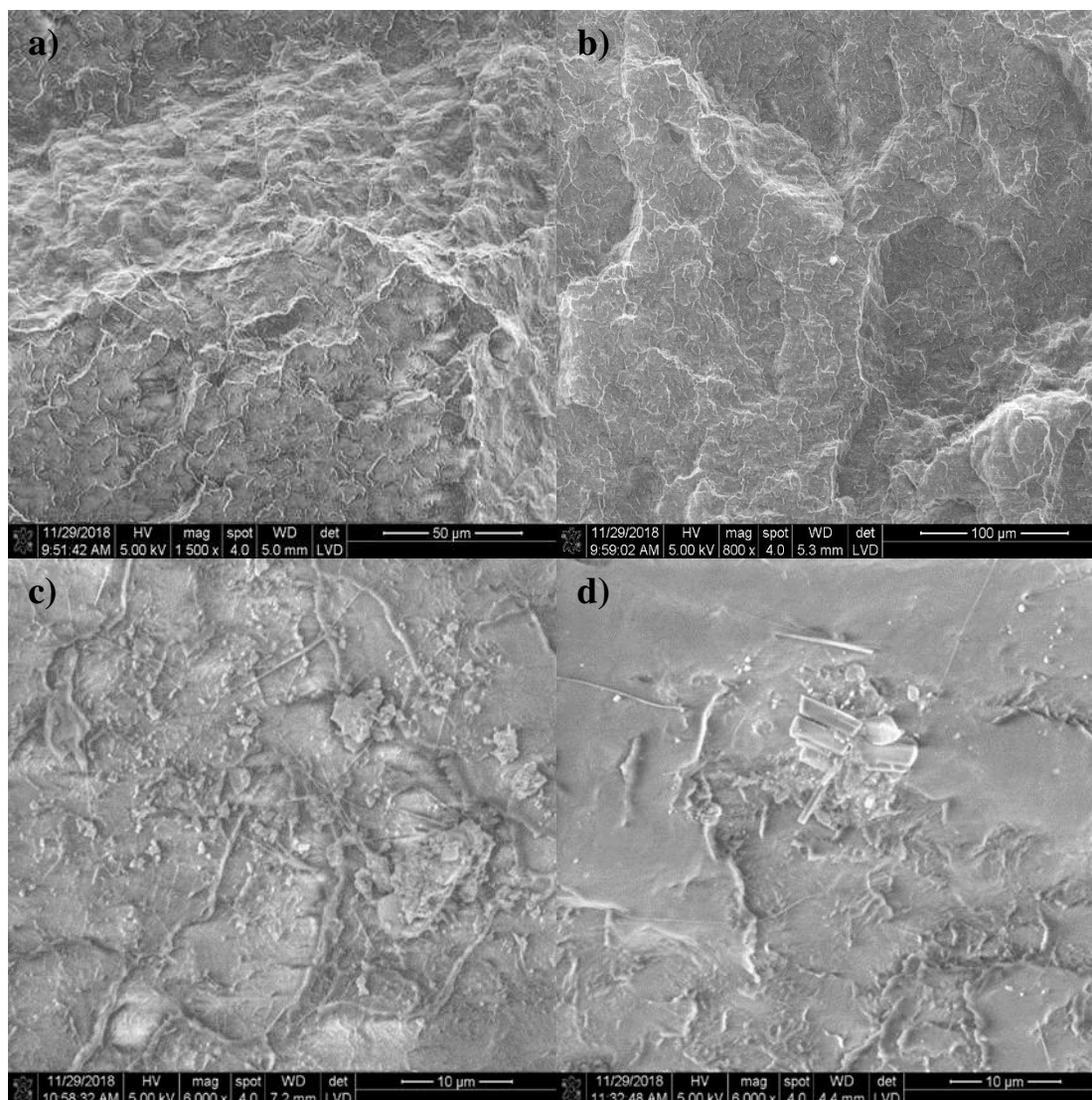


Fig. 36. Imágenes de SEM de las muestras de polietileno con óxido de zinc. a) PE, b) M2CT300, c) M2CT300AD y d) M2CT800AD.

De acuerdo con lo visto en estas imágenes se puede atribuir el comportamiento de las muestras de polietileno con ZnO y como este afecto las propiedades mecánicas de las mismas.

7.4.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) muestras M2CT300AD y M2CT800AD

De acuerdo con lo visto en las FTIR donde se puede ver que se llevó a cabo la funcionalización del ZnO y a los resultados de reflectancia difusa de las partículas

modificadas se seleccionaron las muestras de ZnO modificadas con ácido decanoico para ser analizadas por la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 37 se muestran las micrografías de la muestra 2 modificada con ácido decanoico, en el inciso a) tenemos la muestra M2CT300AD la cual fue tratada a 300°C para posteriormente ser modificada superficialmente. En esta figura podemos ver que las partículas crecieron, esto se le puede atribuir a la interacción del ácido decanoico con la partícula donde este recubría la partícula de tal manera que la superficie interactuaba con otras partículas aglomerándolas. En la figura 37b tenemos la muestra M2CT800AD esta fue tratada a 800°C y posteriormente se modificó con el ácido decanoico, contrario a lo visto en el inciso a) esta muestra disminuyó el tamaño de la partícula obteniendo tamaños menores a los reportados en la muestra sin modificar superficialmente, esto se puede deber a la solubilidad parcial del óxido de zinc en ácido decanoico.

La dispersión del tamaño de las partículas fue menor en la muestra tratada a 300 °C que la tratada a 800 °C mientras que la esterificación significó un incremento ligeramente pequeño para la muestra tratada a 300 °C y una disminución sustancial para la muestra tratada a 800 °C.

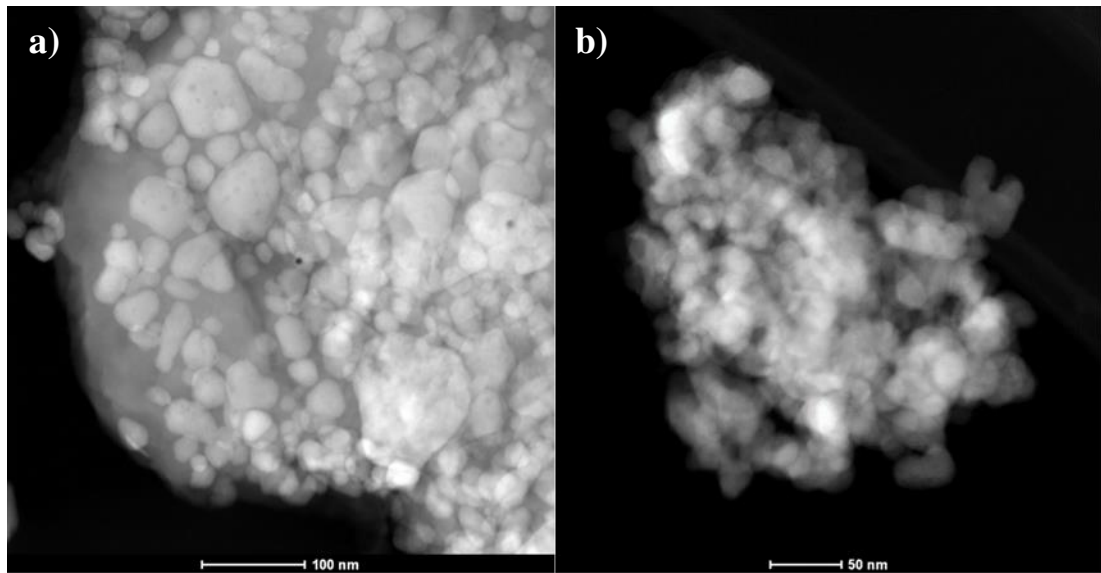


Fig. 37. Micrografías de los óxidos de zinc modificados superficialmente. a) M2CT300AD y b) M2CT800AD.

Debido a la disminución del tamaño de partícula se realizaron los histogramas correspondientes. En la figura 38 se muestran los histogramas, con los datos obtenidos se corrobora el tamaño de partícula donde la modificación superficial de la muestra tratada a 300°C implicó un incremento de aproximadamente 11.3 %, mientras que para la muestra tratada a 800 °C resultó en una disminución del tamaño promedio del 42 %.

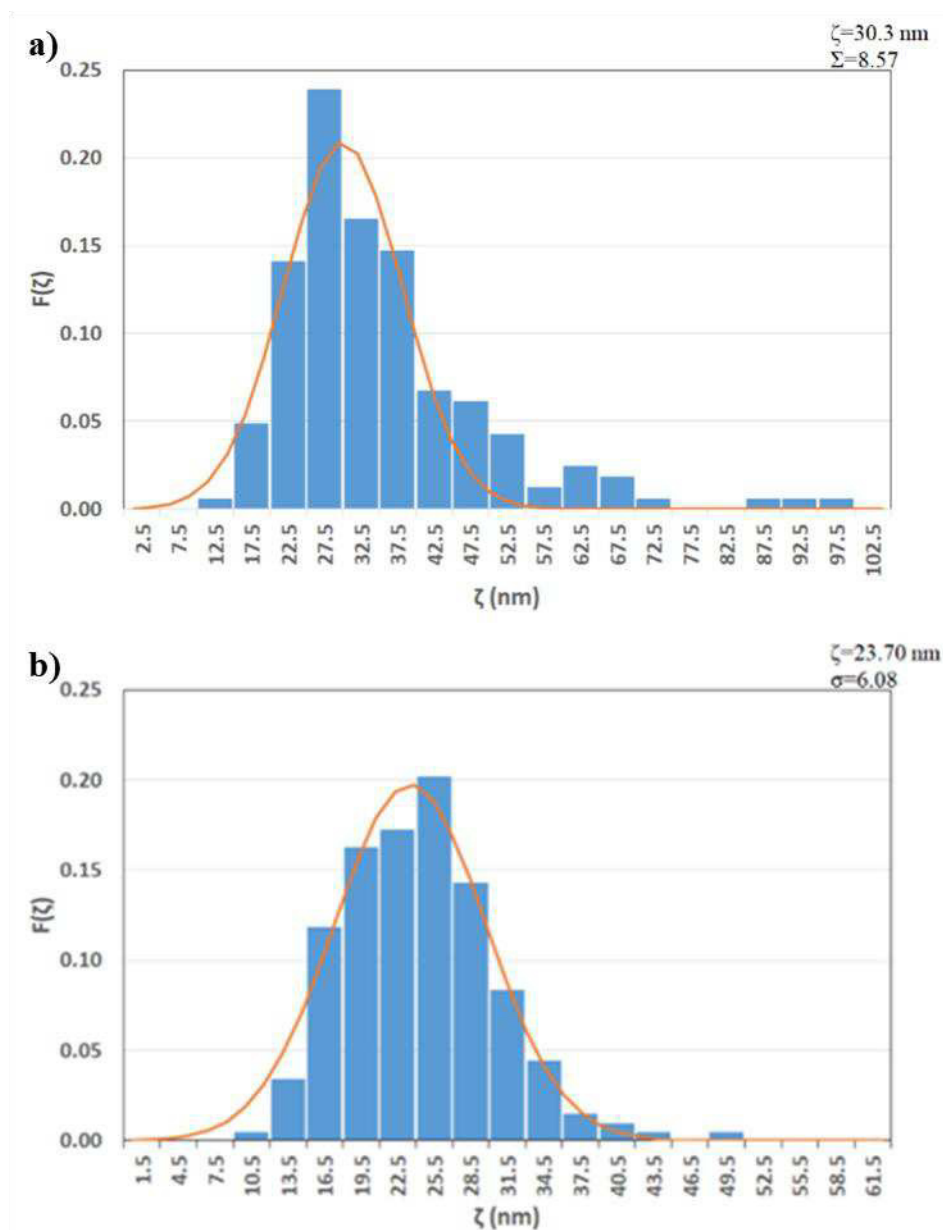


Fig. 38. Histogramas de los óxidos de zinc modificados superficialmente.
a) M2CT300AD y b) M2CT800AD.

El incremento de tamaño entre las muestras M2CT300 y M2CT300AD podría explicarse debido al enlazamiento de moléculas de ácido decanoico a la superficie de las nanopartículas. Sin embargo, el incremento en el tamaño es de aproximadamente 22 nm, mientras que la distancia de extremo a extremo de una molécula de ácido decanoico extendida es de aproximadamente 1.1 nm (Fig. 39).

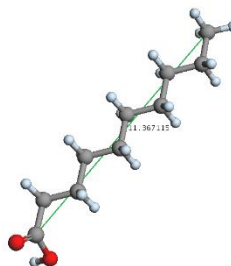


Fig. 39. Configuración extendida de una molécula de ácido decanoico y su distancia de extremo a extremo (en Å).

Por tal motivo podríamos suponer que además de posibles moléculas enlazadas a la superficie, hubiese también otras moléculas del ácido en la nanopartícula.

Por otra parte, no es posible racionalizar la disminución de tamaños de partículas entre las muestras M2CT800 y M2CT800AD.

Para saber si la modificación superficial cambio la estructura cristalina de las muestras se llevó a cabo la caracterización por difracción de electrones, además de llevar a cabo imágenes de alta resolución.

En la figura 40 se muestran los patrones de difracción de electrones y las imágenes de alta resolución de las muestras modificadas con ácido decanoico. Al igual que los patrones anteriores se identifican los puntos más brillantes de cada difracción con los planos reportados para el ZnO en su forma de zincita (Tarjeta JCPDS 36-1451) que tiene una celda unidad hexagonal con un grupo espacial $P6_3mc$, siendo así una estructura tipo Wurtzita.

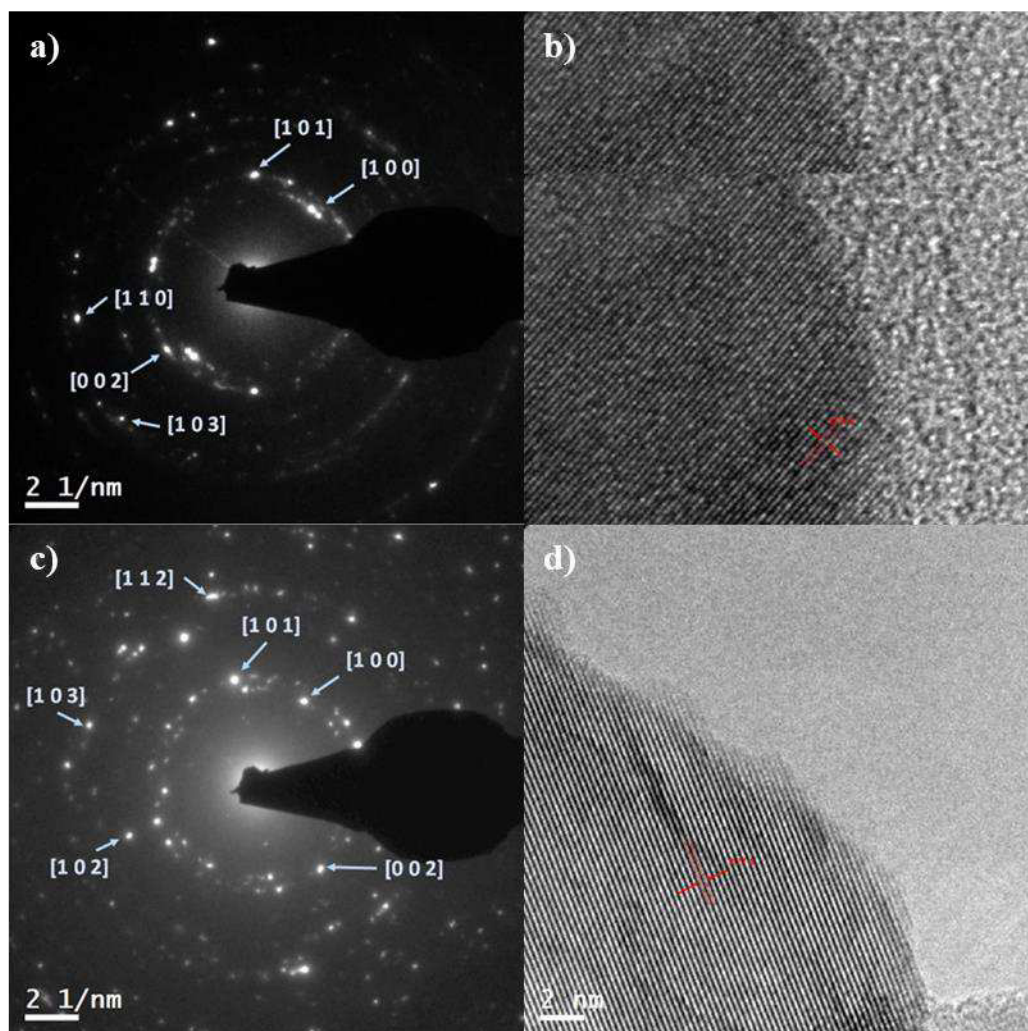


Fig. 40. Imágenes de TEM de las NpsZnO modificadas superficialmente, M2CT300AD a) Difractogramas de electrones y b) micrografía de alta resolución. M2CT800AD, c) Difractograma de electrones y d) micrografía de alta resolución.

En la tabla 10 se resumen los resultados de las distancias interplanares para los planos cuya intensidad se reporta en la tarjeta como mayor a 23 respecto a la más intensa (100).

Tabla 10. Distancias interplanares en Å de las principales señales en la tarjeta JCPDS 36-1451 e identificadas en los patrones de difracción correspondientes.

Plano	Referencia	Muestra	
	JCPDS 36-1451	M2CT300AD	M2CT800AD
[1 0 1]	2.4759	2.4754	2.4815
[1 0 0]	2.8143	2.8151	2.8673
[0 0 2]	2.6033	2.6036	2.5935
[1 0 2]	1.9111	-	1.9327
[1 1 0]	1.6247	1.5654	1.6341
[1 0 3]	1.4771	1.4725	1.5
[1 1 2]	1.3781	-	1.4007

Para las dos muestras se realizó la medición de las distancias interplanares mostradas en las figuras 40b y 40d de este documento resultando en distancias interplanares coincidentes satisfactoriamente con el plano [1 0 0] reportado en la tarjeta JCPDS 36-1451 y cuyos valores se resumen en la tabla 11.

Tabla 11. Medidas interplanares [100] de referencia y medidas en las imágenes de HTEM utilizando el software Gatan.

Muestra	JCPDS 36-1451	M2CT300AD	M2CT800AD
d (Å)	2.8143	2.71	2.77

8. Conclusiones

En este trabajo se corroboró que las propiedades ópticas del óxido de zinc se vieron influenciadas por el tamaño de partícula, así como de la fase wurtzita, lo que aunado a la modificación superficial con ácidos grasos ayudó a mejorar la dispersabilidad de éste, en polímeros no polares, además de mantener las propiedades mecánicas y estabilizarlos a la radiación U.V. De acuerdo con esto se concluye:

- Se sintetizaron partículas de óxido de zinc por el método sol-gel con control de tamaño y estructura cristalina específica.
- El tratamiento térmico en el óxido de zinc ayuda a controlar el tamaño de la partícula y también ayuda en el crecimiento de esta.
- Se modificaron superficialmente las nanopartículas de óxido de zinc con ácidos grasos con diferentes longitudes de cadena.
- La modificación superficial no afecta las propiedades ópticas de las NpsZnO e incrementa la compatibilidad de estas con la matriz polimérica.
- Se obtuvieron compósitos de polietileno con óxido de zinc.
- El óxido zinc se comporta como un refuerzo para la matriz polimérica antes del envejecimiento acelerado.
- Las muestras que se comportaron como refuerzos después del envejecimiento acelerado fueron las muestras con ácido butírico y esteárico.
- El óxido de zinc tuvo un comportamiento fotocatalítico en las muestras con ácido decanoico.

9. Recomendaciones

Al terminar este trabajo de tesis, se hacen destacar las recomendaciones siguientes en base a los resultados obtenidos:

- Seguir una línea de investigación dedicada a la optimización de la síntesis de NpsZnO.
- Optimizar la modificación superficial de las NpsZnO con ácidos grasos de mayor longitud de cadena hidrocarbonada.
- Establecer una línea de investigación para las posibles aplicaciones de la NpsZnO modificadas superficialmente, además de ahondar en las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas de las Nps.
- Establecer el porcentaje adecuado de NpsZnO para los compósitos de PE para su aplicación adecuada como filtro solar.

Lista de figuras

Fig. 1. Estructura de los polímeros de ingeniería.

Fig. 2. Espectro electromagnético.

Fig. 3. Reacción de los absorbedores UV.

Fig. 4. Esquema de absorción y disipación de la radiación en los absorbedores UV.

Fig. 5. Representación de las fases dispersas en función de la; a) concentración, b) tamaño, c) forma, d) distribución y e) orientación.

Fig. 6. Esquema de clasificación de los materiales compuestos.

Fig. 7. Escala nanométrica.

Fig. 8. Teoría de bandas de energía para un aislante, semiconductor y metal.

Fig. 9. Tipos de banda prohibida, a) directa, b) indirecta.

Fig. 10. Relación par hueco-electrón con la nanopartícula.

Fig. 11. Esquema de los métodos de obtención de nanopartículas; Top-down y Bottom-up.

Fig. 12. Estructuras del ZnO a) Wurtzita e b) Blenda del Óxido de Zinc [37].

Fig. 13. Estructura de la fase Wurtzita del ZnO.

Fig. 14. Estructura de la fase wurtzita. a) Planos polares y b) Planos no polares [40].

Fig. 15. Esquema del proceso Sol-Gel.

Fig. 16. La reacción sol-gel utilizando $\text{ZnAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y NH_4OH .

Fig. 17. Espectros FTIR de óxido de zinc dihidratado y óxido de zinc anhidrido [55].

Fig. 18. Esquema de la modificación superficial de las nanopartículas de ZnO con ácido carboxílico y su interacción con la fase amorfa del polietileno.

Fig. 19. Diagrama de selección de muestras durante la experimentación.

Fig. 20. Extrapolación de la pendiente para obtener el valor de energía de banda prohibida.

Fig. 21. Probeta tipo moño para prueba de resistencia a la tensión. a) Largo y ancho de la probeta y b) Espesor de la probeta.

Fig. 22. Espectros de muestras M1, M2 y M3 sin tratamiento térmico.

Fig. 23. Termograma del óxido de zinc sin tratamiento térmico (M2).

Fig. 24. Comparación de la muestra de óxido de zinc sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 300°C (M2CT300) y 800°C (M2CT800).

Fig. 25. Comparación de las muestras de óxido de zinc con el precursor.

Fig. 26. Espectros de reflectancia difusa del óxido de zinc.

Fig. 27. Micrografías de óxido de zinc. a) M2CT300 y b) M2CT800.

Fig. 28. Histogramas de las muestras a) M2CT300 y b) M2CT800.

Fig. 29. Imágenes de TEM, M2CT300 a) Difractogramas de electrones y b) micrografía de alta resolución. M2CT800, c) Difractograma de electrones y d) micrografía de alta resolución.

Fig. 30. Termograma del óxido de zinc tratado a 300°C y modificado con ácido butírico, decanoico y esteárico.

Fig. 31. Termograma del óxido de zinc tratado a 800°C y modificado con ácido butírico, decanoico y esteárico.

Fig. 32. Espectro de infrarrojo de los óxidos de zinc modificados superficialmente.

Fig. 33. Espectros de reflectancia difusa del óxido de zinc modificado superficialmente con ácidos grasos.

Fig. 34. Gráfico de elongación a la rotura de muestra M2CT300 y modificado con ácidos grasos, antes y después de envejecimiento acelerado.

Fig. 35. Gráfico de elongación a la rotura de muestra M2CT300 y modificado con ácidos grasos, antes y después de envejecimiento acelerado.

Fig. 36. Imágenes de SEM de las muestras de polietileno con óxido de zinc. a) PE, b) M2CT300, c) M2CT300AD y d) M2CT800AD.

Fig. 37. Micrografías de los óxidos de zinc modificados superficialmente. a) M2CT300AD y b) M2CT800AD.

Fig. 38. Histogramas de los óxidos de zinc modificados superficialmente a) M2CT300AD y b) M2CT800AD.

Fig. 39. Configuración extendida de una molécula de ácido decanoico y su distancia de extremo a extremo (en Å).

Fig. 40. Imágenes de TEM de las NpsZnO modificadas superficialmente, M2CT300AD

a) Difractogramas de electrones y b) micrografía de alta resolución. M2CT800AD, c)

Difractograma de electrones y d) micrografía de alta resolución.

Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del ZnO.

Tabla 2. Diseño experimental de la síntesis de óxido de zinc.

Tabla 3. Relación ácido carboxílico/ZnO para modificación superficial.

Tabla 4. Asignación de bandas para las muestras M1, M2 y M3.

Tabla 5. Asignación de bandas para muestras tratadas térmicamente.

Tabla 6. Distancias interplanares en Å de las principales señales en la tarjeta JCPDS 36-1451 e identificadas en los patrones de difracción correspondientes.

Tabla 7. Medidas interplanares [100] de referencia y medidas en las imágenes de HTEM utilizando el software Gatan.

Tabla 8. Asignación de bandas para las muestras tratadas a 300 y 800 °C modificadas con ácidos grasos.

Tabla 9. Propiedades mecánicas de las mezclas de polietileno con óxido de zinc.

Tabla 10. Distancias interplanares en Å de las principales señales en la tarjeta JCPDS 36-1451 e identificadas en los patrones de difracción correspondientes.

Tabla 11. Medidas interplanares [100] de referencia y medidas en las imágenes de HTEM utilizando el software Gatan.

Bibliografía

1. Conozca los estabilizadores UV. Available from: www.quiminet.com/articulos/conozca-los-estabilizadores-uv-2717058.htm.
2. Company, N.J.Z. and H.E. Brown, *Zinc Oxide Rediscovered*. 1957: New Jersey Zinc Company.
3. Wypych, G., *Handbook of Material Weathering*. 2018: Elsevier Science.
4. Plueddemann, E.P., *Silane Coupling Agents*. 2013: Springer US.
5. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, *Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review*. Materials, 2014. **7**(4): p. 2833.
6. Billmeyer, F.W., *Ciencia de los polímeros*. 1975: Reverté.
7. Baer, E., *Advanced Polymers*. Scientific American, 1986. **255**(4): p. 178-191.
8. Askeland, D.R. and W.J. Wright, *Ciencia E Ingeniería de Los Materiales*. 2016: Cengage Learning.
9. Callister, W.D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 2002: Reverté.
10. *Fotoquímica*. Available from: www.textoscientificos.com/fotografia/fotoquimica.
11. Avery, H.E., *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. 1982: Reverté.
12. *Aditivos, Rellenos para polimeros*. Available from: www.tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/02/aditivos-rellenos-para-polimeros.html.
13. *Como funcionan los aditivos anti UV*. Available from: www.plastico.com.co/temas/Como-funcionan-los-aditivos-anti-UV+303443.
14. Levenspiel, O. and G.T. Barreiro, *Ingeniería de las reacciones químicas*. 2002: Reverté.
15. Kalpakjian, S. and S.R. Schmid, *Manufactura, ingeniería y tecnología*. 2002: Pearson Educación.
16. Hull, D., et al., *An Introduction to Composite Materials*. 1996: Cambridge University Press.
17. International, A. and E.S.o. Detroit, *Advanced composites: design, materials, and processing technologies : proceedings of the Eight Annual ASM/ESD Advanced Composites Conference, 2-5 November 1992, Chicago, Illinois, USA*. 1992: ASM International.
18. Chawla, K.K., *Composite Materials: Science and Engineering*. 2013: Springer New York.
19. Thostenson, E.T., C. Li, and T.-W. Chou, *Nanocomposites in context*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(3): p. 491-516.
20. Peters, S.T., *Handbook of Composites*. 2013: Springer US.
21. Poole, C.P. and F.J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*. 2003: John Wiley & Sons.
22. Klaessig, F., M. Marrapese, and S. Abe, *Current Perspectives in Nanotechnology Terminology and Nomenclature*, in *Nanotechnology Standards*, V. Murashov and J. Howard, Editors. 2011, Springer New York: New York, NY. p. 21-52.
23. Cao, G., *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. 2004: Imperial College Press.

24. Köhler, M. and W. Fritzsche, *Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques*. 2008: Wiley.
25. Kittel, C. and J.A. Peris, *Introducción a la física del estado sólido*. 1995: Reverté.
26. Kent, J.A., *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. 2010: Springer US.
27. Casella, M., *Nanotecnologías - Los desafíos del futuro*. 2015: Marco Casella.
28. Mehta, S.K. and S. Kumar, *Photoactivation and perturbation of photoluminescent properties of aqueous ZnS nanoparticles: Probing the surfactant-semiconductor interfaces*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **131**(1): p. 94-101.
29. Mu, J., D. Gu, and Z. Xu, *Synthesis and stabilization of ZnS nanoparticles embedded in silica nanospheres*. Applied Physics A, 2005. **80**(7): p. 1425-1429.
30. Sarkar, S., et al., *Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*. Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(2): p. 715.
31. *Oxido de zinc*. Available from: www.chemicalsafetyfacts.org/es/oxido-de-zinc/.
32. Kahouli, M., et al., *Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method*. Superlattices and Microstructures, 2015. **85**: p. 7-23.
33. Yao, B.D., Y.F. Chan, and N. Wang, *Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(4): p. 757-759.
34. Brubaker, D.G., Fuller, M. L., *The electrical charging of electron diffraction specimens*. Journal of Applied Physics, 1945. **16**(3): p. 128-130.
35. Klingshirn, C., et al. *ZnO rediscovered – once again!?* 2006. Dordrecht: Springer Netherlands.
36. Leung, V. and F. Ko, *Biomedical applications of nanofibers*. Polymers for Advanced Technologies, 2011. **22**(3): p. 350-365.
37. Wang, Z.L., *Nanostructures of zinc oxide*. Materials Today, 2004. **7**(6): p. 26-33.
38. M. Vaseem, A.U., Y-B Hahn, *ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications*, in *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, A.U.Y.-B. Hahn, Editor. 2010, American Scientific Publishers p. 1-36.
39. Jagadish, C. and S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*. 2011: Elsevier Science.
40. Sin, J.-C., et al., *Self-assembly fabrication of ZnO hierarchical micro/nanospheres for enhanced photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013. **16**(6): p. 1542-1550.
41. Hench, L.L. and J.K. West, *The sol-gel process*. Chemical Reviews, 1990. **90**(1): p. 33-72.
42. Pierre, A.C. and G.M. Pajonk, *Chemistry of Aerogels and Their Applications*. Chemical Reviews, 2002. **102**(11): p. 4243-4266.
43. J., R.-G., *Aplicación de la técnica sol - gel*. 2003, Universidad de Colima.
44. Bari, A.R., *Effect of solvents on the particle morphology of nanostructured ZnO*. Ind. J. Pure Appl. Phys., 2009. **47**: p. 24-27.
45. Wang, X., J. Song, and Z.L. Wang, *Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(8): p. 711-720.
46. Hongsith, N., et al., *Ethanol sensor based on ZnO and Au-doped ZnO nanowires*. Ceramics International, 2008. **34**(4): p. 823-826.

47. Arnold, M.S., et al., *Field-Effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(3): p. 659-663.
48. Jun, J.H., et al., *Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles*. Ceramics International, 2009. **35**(7): p. 2797-2801.
49. Schilling, K., et al., *Human safety review of "nano" titanium dioxide and zinc oxide*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2010. **9**(4): p. 495-509.
50. Bacaksiz, E., et al., *The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **466**(1): p. 447-450.
51. Rani, S., et al., *Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(12): p. 1639-1645.
52. Znaidi, L., *Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review*. Materials Science and Engineering: B, 2010. **174**(1): p. 18-30.
53. Woo, J.-C., D.-S. Um, and C.-I. Kim, *The dry etching of a sol-gel deposited ZnO thin film in a high density BCl₃/Ar plasma*. Thin Solid Films, 2010. **518**(10): p. 2905-2909.
54. Guo, D., et al., *Low-temperature preparation of (002)-oriented ZnO thin films by sol-gel method*. Thin Solid Films, 2014. **550**: p. 250-258.
55. Kim, Y.R., *Room temperature vacuum processing*, in *Department of Materials*. 2016, Imperial College London: UK.
56. Koleva, V. and D. Stoilova, *Infrared and Raman studies of the solids in the Mg(CH₃COO)₂-Zn(CH₃COO)₂-H₂O system*. Journal of Molecular Structure, 2002. **611**(1): p. 1-8.
57. Van Niekerk, J., F. Schoening, and J. Talbot, *The crystal structure of zinc acetate dihydrate, Zn (CH₃COO)₂ · 2 H₂O*. Acta Crystallographica, 1953. **6**(8-9): p. 720-723.
58. Clegg, W., I. Little, and B.P. Straughan, *Monoclinic anhydrous zinc (II) acetate*. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1986. **42**(12): p. 1701-1703.
59. Johnson, M., D. Powell, and R. Cannon, *Vibrational spectra of carboxylato complexes—I. Infrared and Raman spectra of beryllium (II) acetate and formate and of zinc (II) acetate and zinc (II) acetate dihydrate*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1981. **37**(10): p. 899-904.
60. Alwan, R.M., et al., *Synthesis of zinc oxide nanoparticles via sol-gel route and their characterization*. Nanoscience and Nanotechnology, 2015. **5**(1): p. 1-6.
61. Luévano-Hipólito, E. and A. Martínez-de la Cruz, *Sol-gel synthesis and photocatalytic performance of ZnO toward oxidation reaction of NO*. Research on Chemical Intermediates, 2016. **42**(5): p. 4879-4891.
62. Luévano-Hipólito, E., A. Martínez-de la Cruz, and E. López Cuéllar, *Performance of ZnO synthesized by sol-gel as photocatalyst in the photooxidation reaction of NO*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**(7): p. 6361-6371.
63. Xiong, M., et al., *Preparation and characterization of poly(styrene butylacrylate) latex/nano-ZnO nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **90**(7): p. 1923-1931.

64. Chae, D.W. and B.C. Kim, *Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing*. Polymers for Advanced Technologies, 2005. **16**(11-12): p. 846-850.
65. Becheri, A., et al., *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(4): p. 679-689.
66. Ge, J., et al., *Preparation and characterization of PS-PMMA/ZnO nanocomposite films with novel properties of high transparency and UV-shielding capacity*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **118**(3): p. 1507-1512.
67. Tu, Y., et al., *Transparent and flexible thin films of ZnO-polystyrene nanocomposite for UV-shielding applications*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(8): p. 1594-1599.
68. Chen, S., et al., *The effect of nano-ZnO on corona aging and photo aging in low-density polyethylene*. IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 2011. **6**(1): p. 7-13.
69. Patterson, B.A. and H.A. Sodano, *Enhanced Interfacial Strength and UV Shielding of Aramid Fiber Composites through ZnO Nanoparticle Sizing*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(49): p. 33963-33971.
70. Isirikyan, A.A., et al., *Modification of the titanium dioxide surface by aliphatic carboxylic acids*. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1983. **32**(1): p. 12-16.
71. Hong, R.Y., et al., *Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles*. Powder Technology, 2009. **189**(3): p. 426-432.
72. Zhang, B., et al., *Surface Functionalization of Zinc Oxide by Carboxyalkylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers*. Langmuir, 2010. **26**(6): p. 4514-4522.
73. Spalenka, J.W., et al., *Electron mobility enhancement in ZnO thin films via surface modification by carboxylic acids*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(4): p. 041602.
74. Ramasamy, M., et al., *Synthesis of silica coated zinc oxide–poly(ethylene-co-acrylic acid) matrix and its UV shielding evaluation*. Materials Research Bulletin, 2014. **51**: p. 85-91.
75. Cho, J.H. and Y. Won Lee, *Preparation of Composite Powder and Properties by Surface Modification of Inorganic Pigments for Papermaking*. KONA Powder and Particle Journal, 2015. **32**: p. 270-278.
76. Zak, A.K., et al., *Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method*. Ceramics International, 2011. **37**(1): p. 393-398.
77. Shinwari, Z.K. and M. Maaza, *The study of structural, physical and electrochemical activity of ZnO nanoparticles synthesized by green natural extracts of sageretia thea*. ARCHIVOS DE MEDICINA, 2017. **3**(2): p. 9.
78. Li, Y.-Q., S.-Y. Fu, and Y.-W. Mai, *Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency*. Polymer, 2006. **47**(6): p. 2127-2132.
79. Veriansyah, B., et al., *Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol*. The Journal of Supercritical Fluids, 2010. **52**(1): p. 76-83.

80. *Apuntes: Métodos de Análisis Térmicos*. Available from: http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-declase-1/Apuntes_METODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf
81. Skoog, D.A., et al., *Principios de análisis instrumental*. 2000: McGraw-Hill.
82. *Espectroscopia Infrarroja*. Available from: http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf
83. Tapia, V.C., *Preparación y caracterización de hidrogeles a base de nanocompuestos biodegradables* 2011, Universidad Autónoma de Nuevo León: Nuevo León.
84. Pavia, D.L., et al., *Introduction to Spectroscopy*. 2014: Cengage Learning.
85. *La prueba de tensión*. Available from: <https://tecnopol.es/actualidad/la-prueba-de-tension>.
86. Albañil, H.H. and E.E. Mora, *Mecánica de fractura y análisis de falla*. 2002: Dpto de Ingeniería Mecánica.

Anexo 1: Caracterizaciones

Termogravimetría (TGA)

Mediante el análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o en función del tiempo [80, 81].

Para realizar los termogramas se utilizó un TGA-DSC modelo Q600 SDT marca TA instruments, con una rampa de trabajo de 10 °C/min, y el rango de operación utilizado fue de 20°C a 800°C, esto se hizo para determinar la temperatura mínima de calcinación para obtener óxido de zinc y conocer el efecto del agente acoplante sobre las nanopartículas de óxido de zinc.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica para identificar los grupos funcionales presentes en un material [82, 83].

Para conocer la evolución de la síntesis y funcionalización de las muestras, se utilizó un espectrómetro FTIR, marca Perkin Elmer con aditamento de Attenuated Total Reflection (ATR). Con el aditamento ATR se analizaron las muestras en polvo de ZnO, se realizaron 32 barridos en un rango de 300 a 4500 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1}

Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis)

La espectroscopia de UV-Visible se utiliza para obtener un espectro de absorbancia donde se hace incidir una luz con una longitud de onda de entre los 200 a 900 nm, para que los electrones se exciten y la radiación sea absorbida, dando así información sobre la

distribución de electrones en la molécula (espectros electromagnéticos) y de ella se obtienen datos sobre la estructura molecular, entre otras cosas [84].

La espectroscopia de UV-Vis se realizó con un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis NIR equipado con una esfera de integración para determinar el porcentaje de reflectancia y calcular la energía de la banda prohibida del óxido de zinc, además conocer si hubo cambios en las propiedades ópticas al modificar superficialmente el óxido de zinc.

Las muestras en polvo se analizaron en bolsas de polietileno en un intervalo de 200 a 800 nm, y como blanco se utilizó una bolsa vacía de polietileno.

Prueba de envejecimiento acelerado y prueba de resistencia a la tensión

La prueba de tensión es un ensayo que permite conocer las propiedades de un material cuando es sometido a esfuerzos de tracción. Este sirve para determinar la resistencia a la rotura y las principales propiedades mecánicas del material [85, 86].

Para realizar las pruebas de intemperismo se realizaron placas de polipropileno, de las cuales se obtuvieron probetas tipo moño con una longitud de 7.5 cm de largo por 0.6 cm de ancho y un espesor de 1.5 mm.

La prueba de intemperismo se realizó con un equipo ATLAS Ci3000+ Weather-Ometer y las muestras se irradiaron con una lámpara de xenón por 720 horas.

La prueba de resistencia a la tensión se realizó en un equipo Shimadzu AGS-X 10KN, los parámetros fueron 3mm/min de desplazamiento, donde se midió la deformación y el esfuerzo máximo, esto se realizó en las muestras antes y después del envejecimiento acelerado.

Se realizó la prueba de resistencia a la tensión en las muestras para obtener información de las propiedades mecánicas antes y después de ser sometidas a la prueba de intemperismo.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante la microscopia electrónica de barrido se estudió la morfología de las mezclas realizadas, el equipo permite generar imágenes de alta resolución y con apariencia tridimensional de la superficie de las muestras a analizar.

Para este análisis se utilizaron las placas de polipropileno con un espesor de 1.5 mm, estas placas se fracturaron en nitrógeno líquido para obtener una fractura vítrea del área transversal y así poder analizar la dispersión de las partículas en la matriz polimérica.

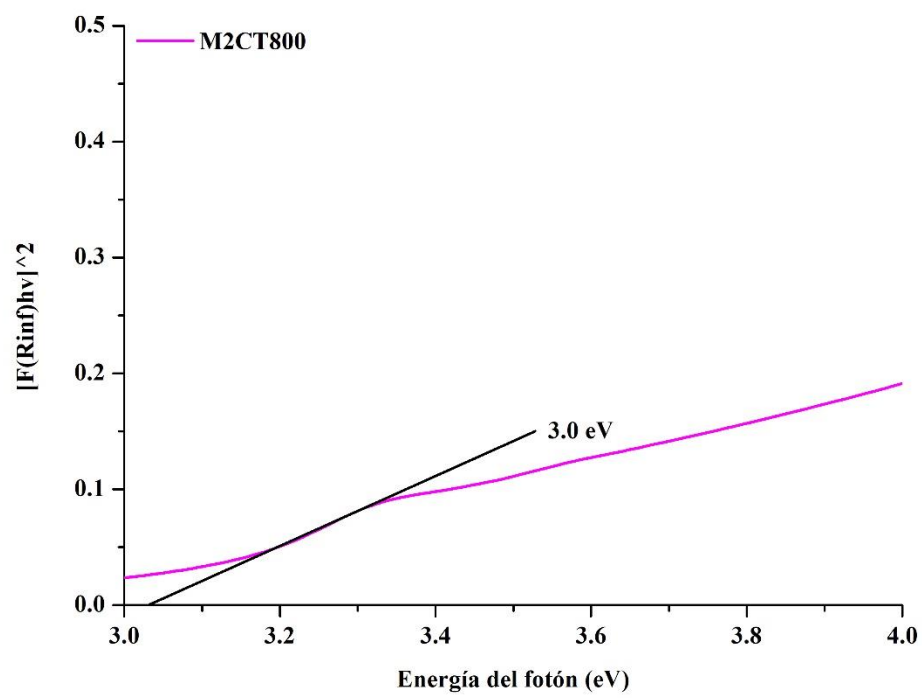
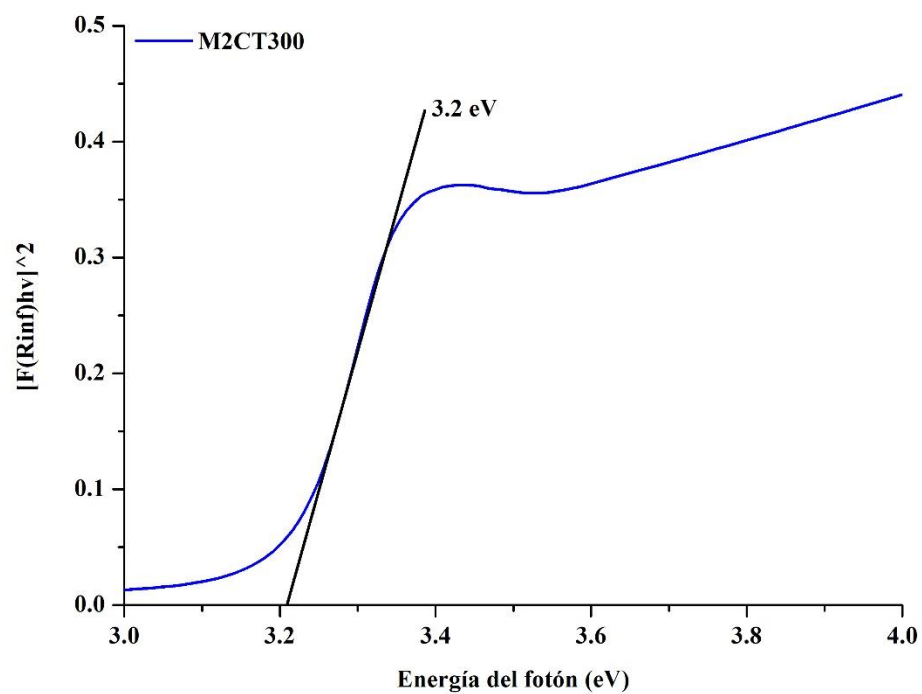
Para analizar las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova Nano SEM. Los parámetros para analizar las muestras se utilizó un voltaje de 5 KV, una distancia de trabajo de 5 mm, un spot de 4 a 4.9 mm, las magnificaciones que se utilizaron fueron desde 3000 hasta 6000 aumentos y se usó un detector LVD, esto debido a que las muestras eran placas no conductoras.

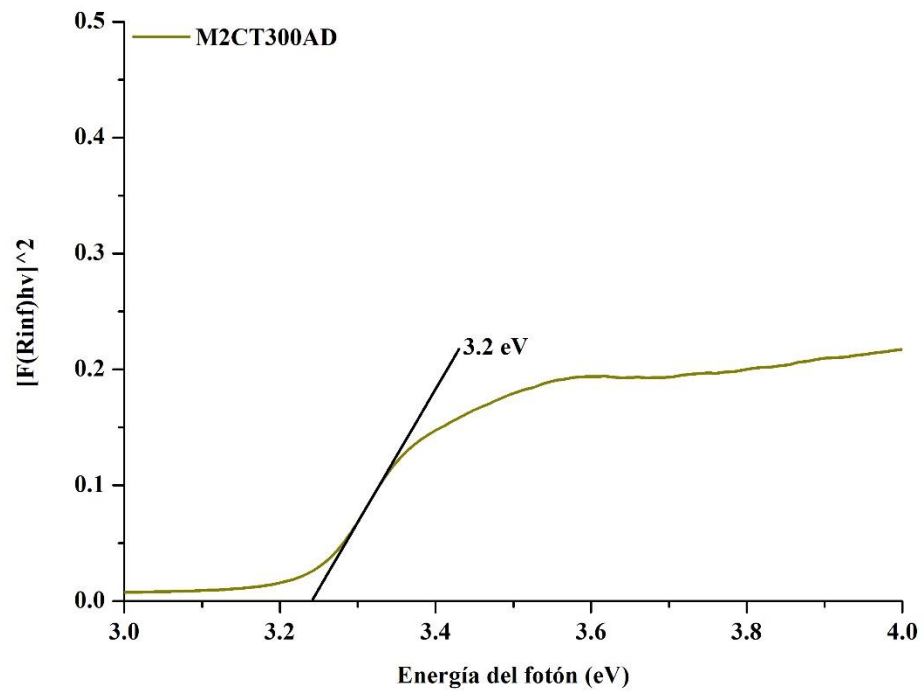
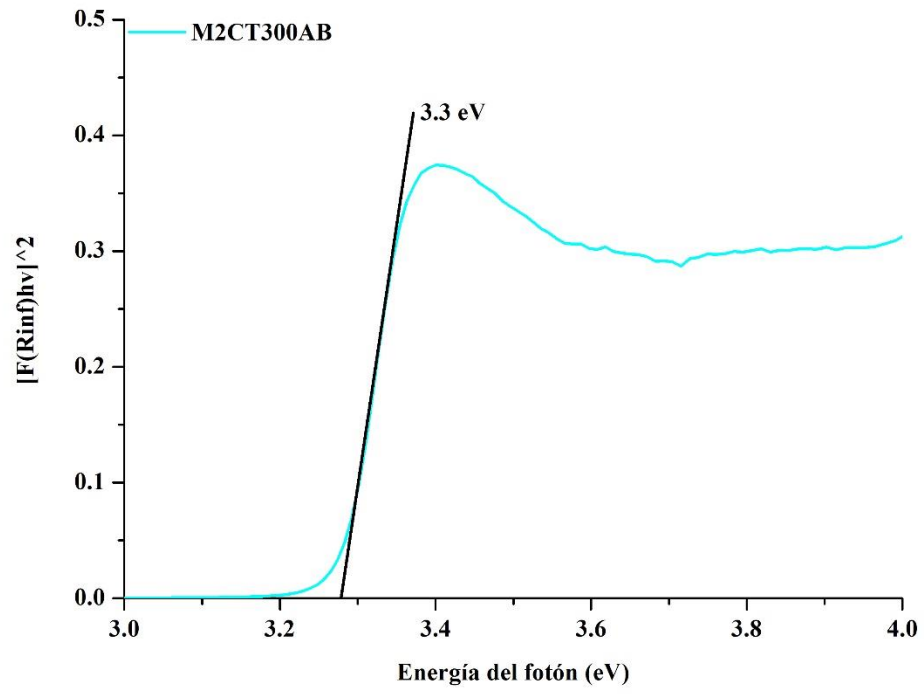
Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

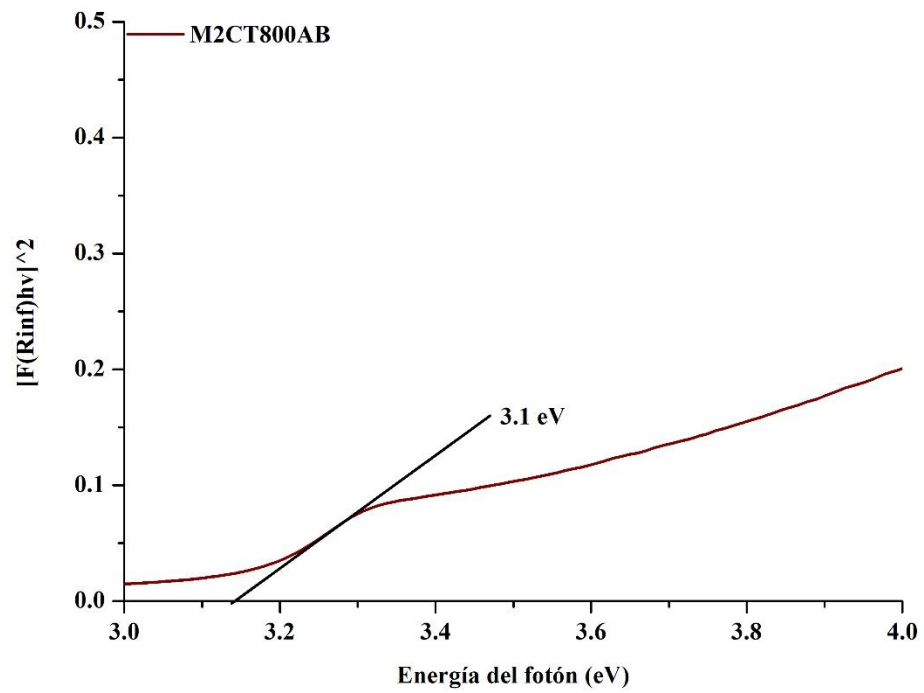
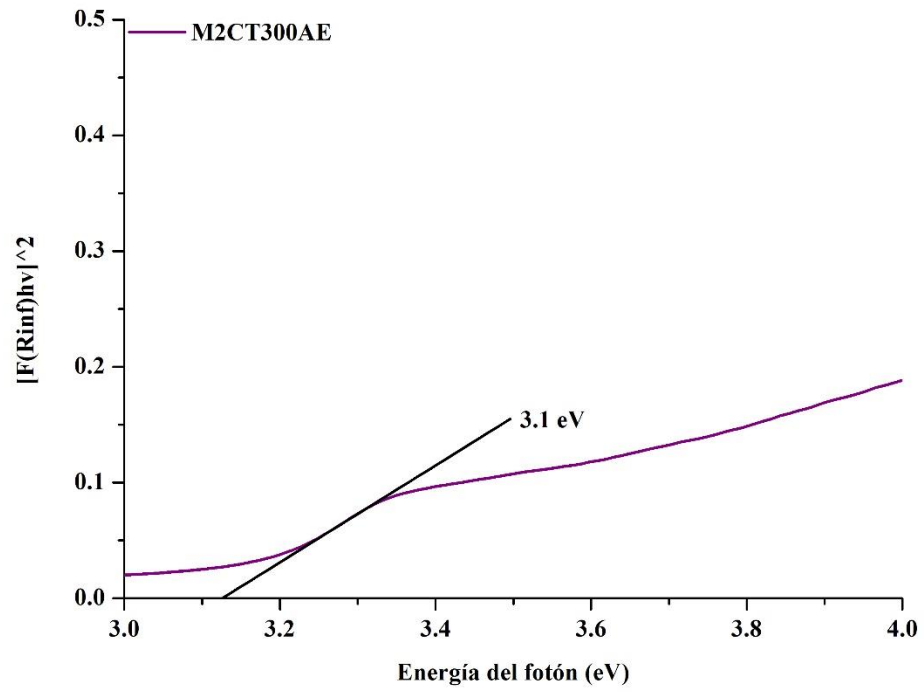
La microscopia electrónica de transmisión es una técnica con la que se puede obtener información morfológica, cristalográfica y de composición química de los materiales nanoestructurados.

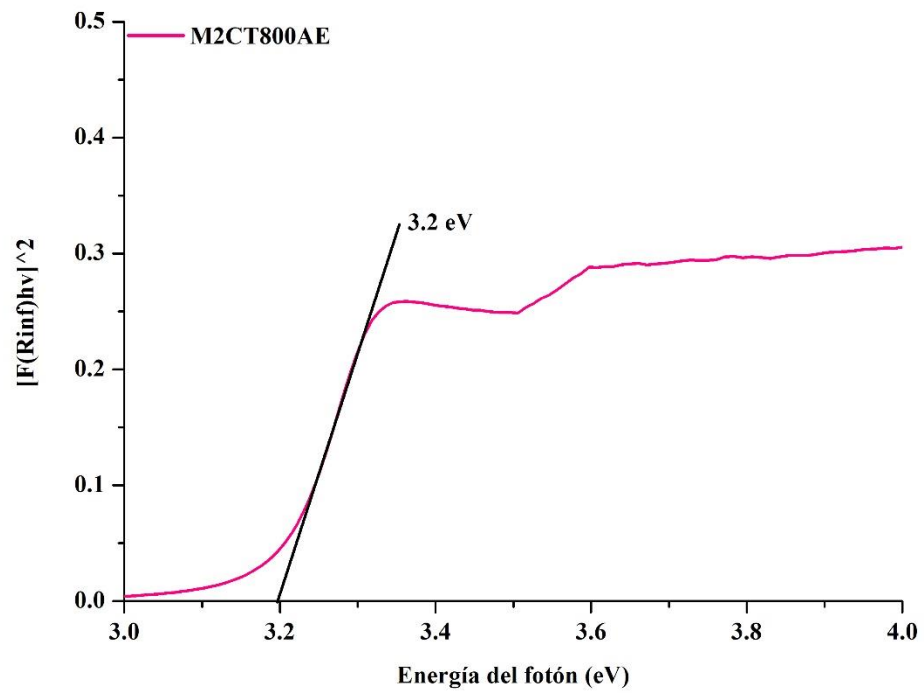
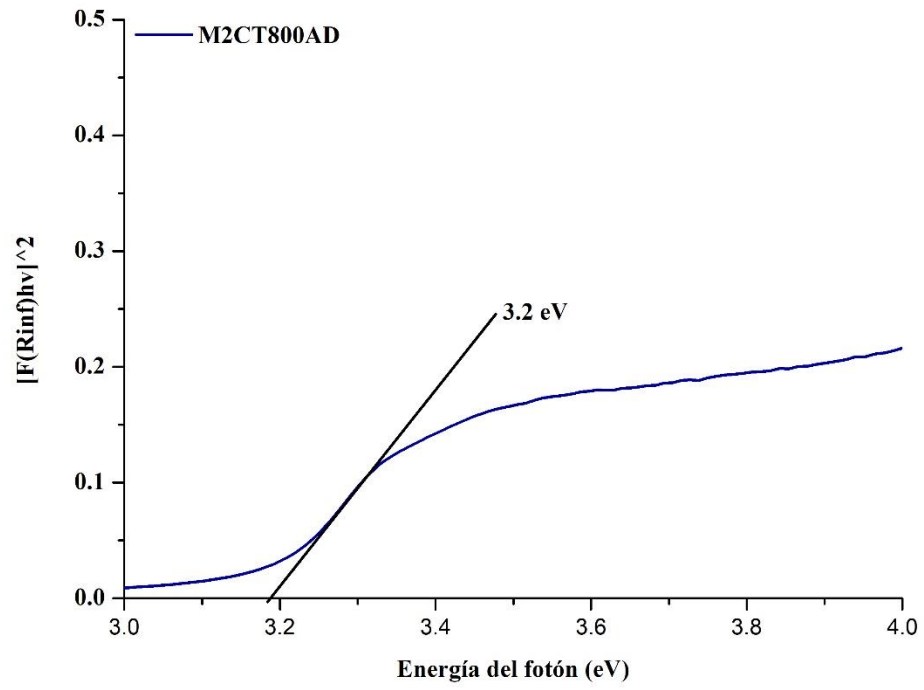
Esta técnica se utilizó para conocer la morfología y tamaño de las nanopartículas de óxido de zinc, para esto se utilizó un microscopio electrónico FEI-Titan G2 80-300, con los siguientes parámetros 30000 KV y 10000x en magnificaciones.

Anexo 2. Resultados de Band gap

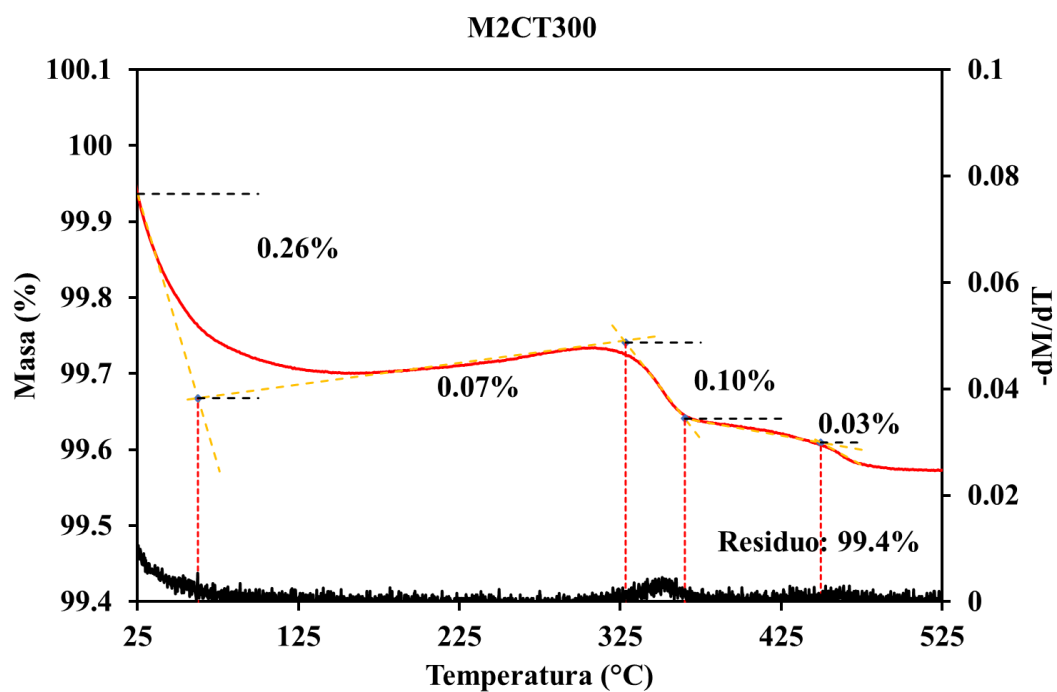
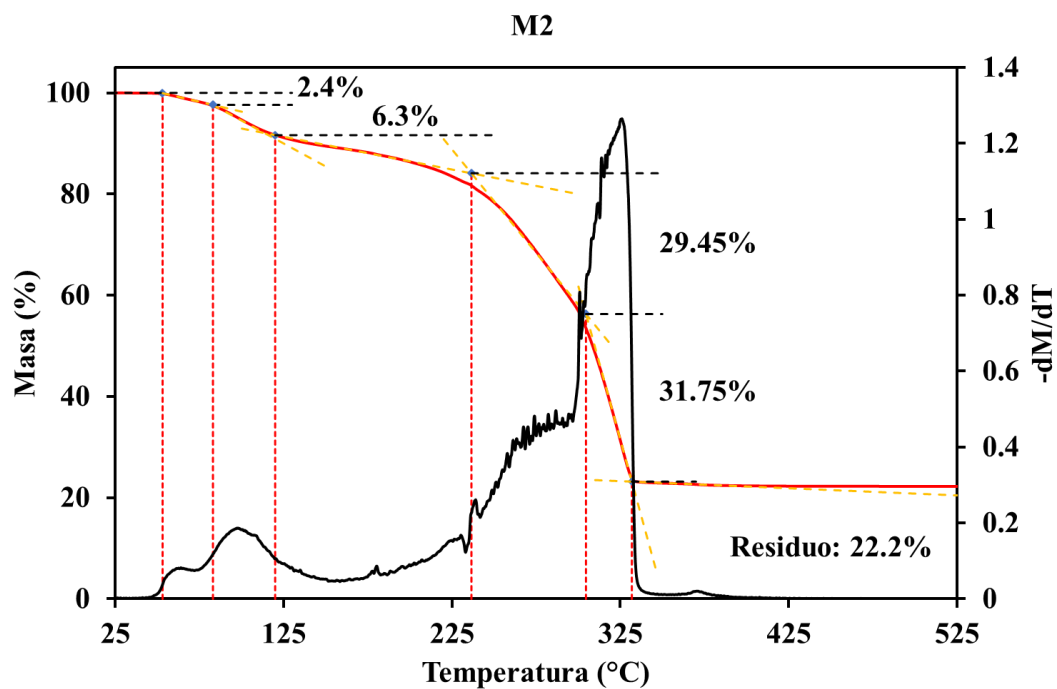


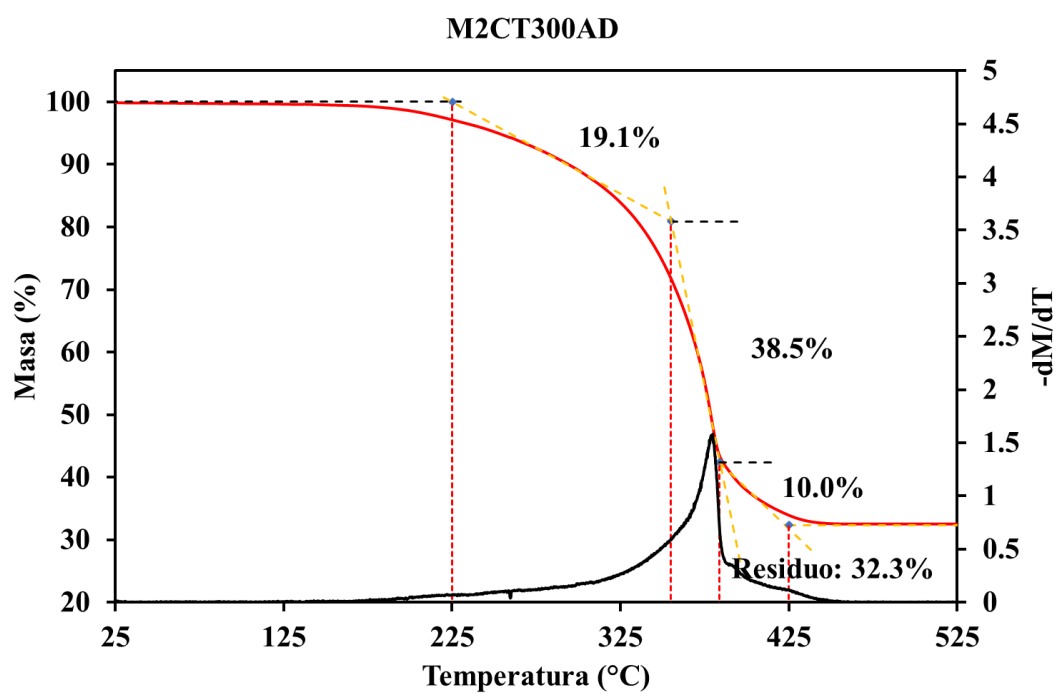
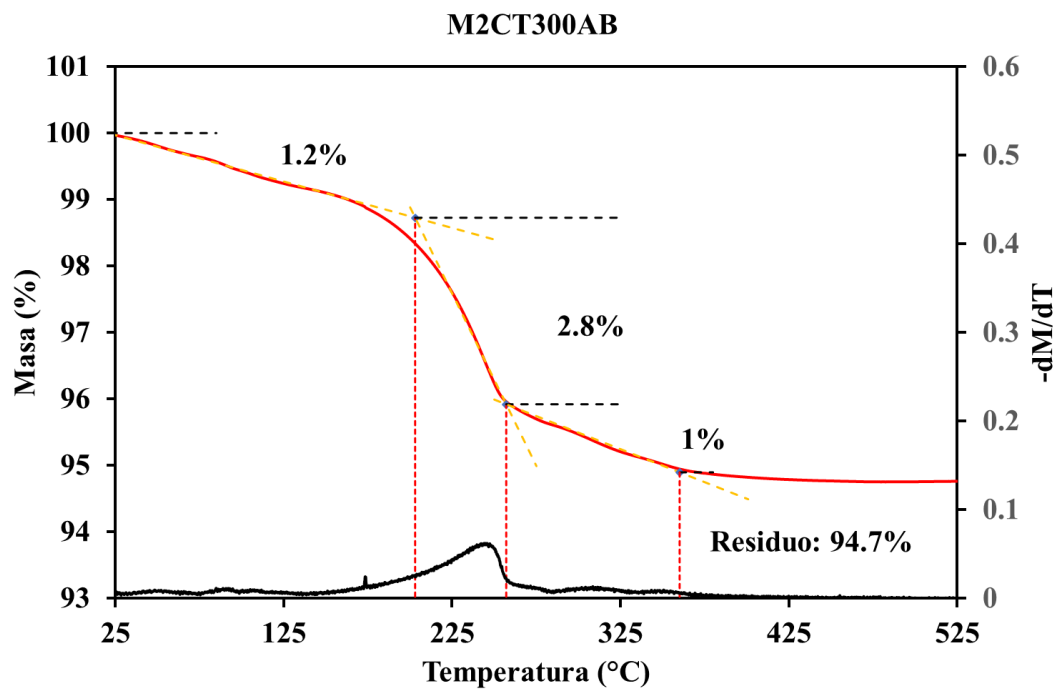


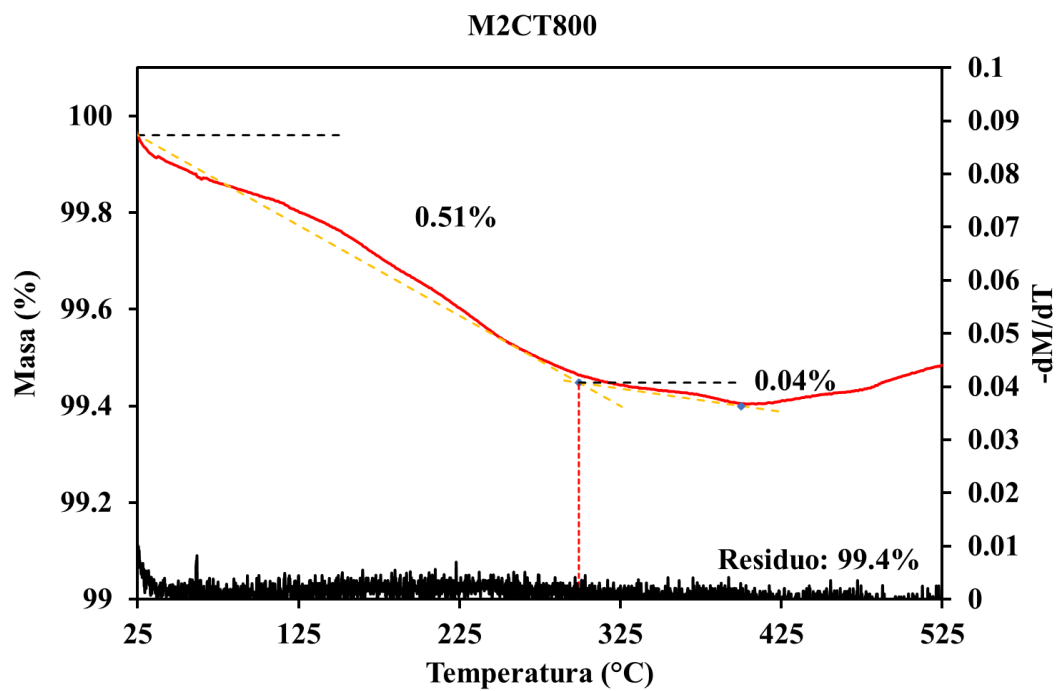
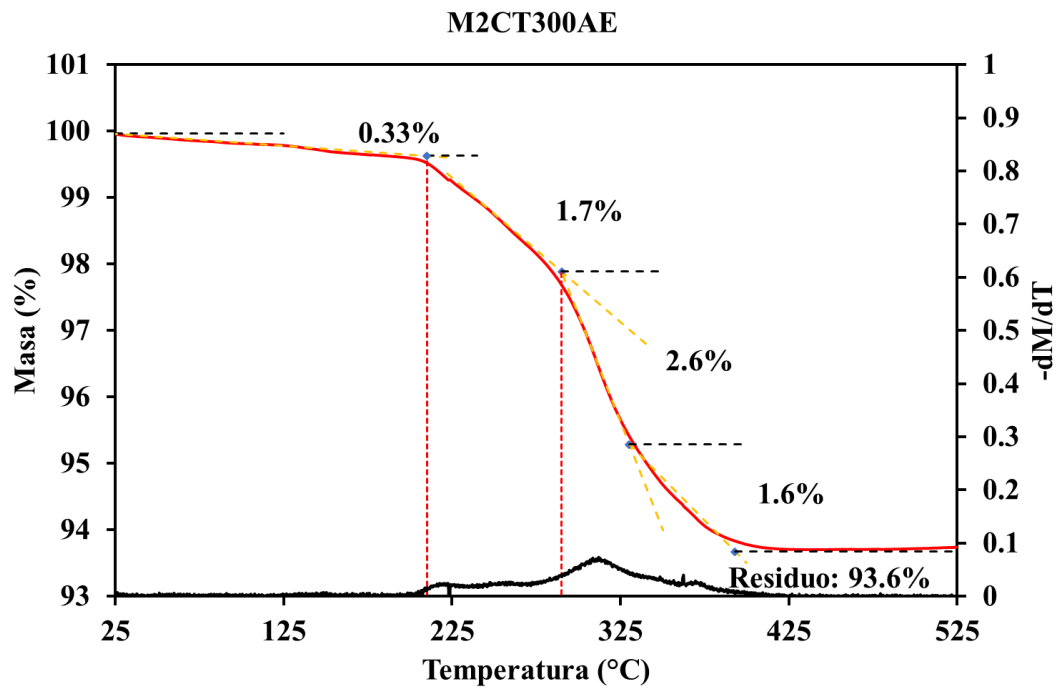


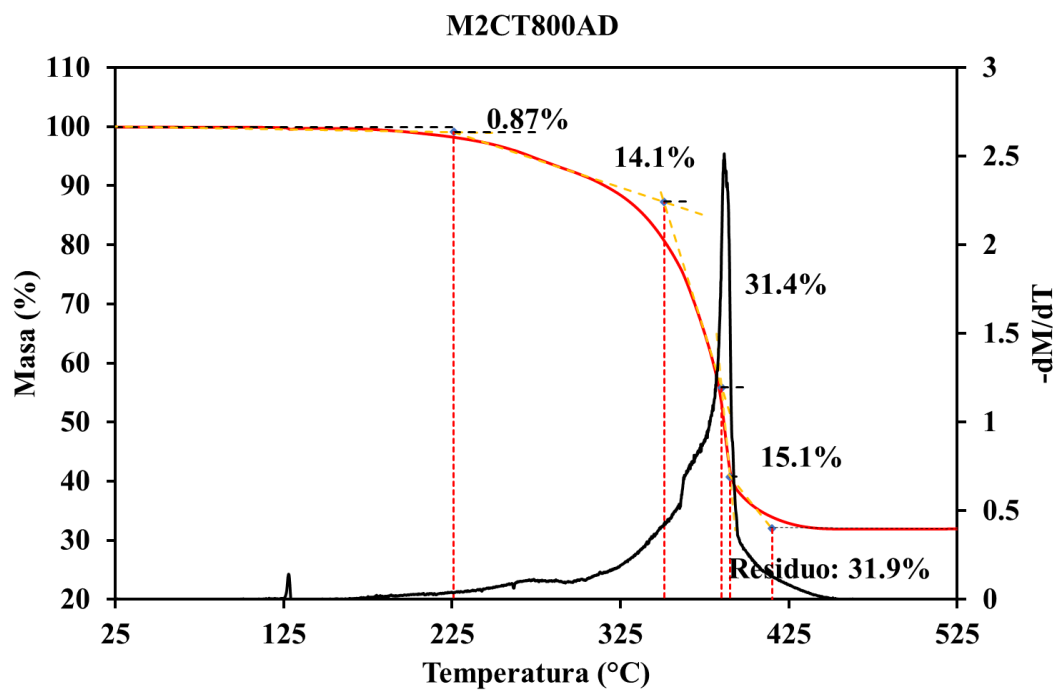
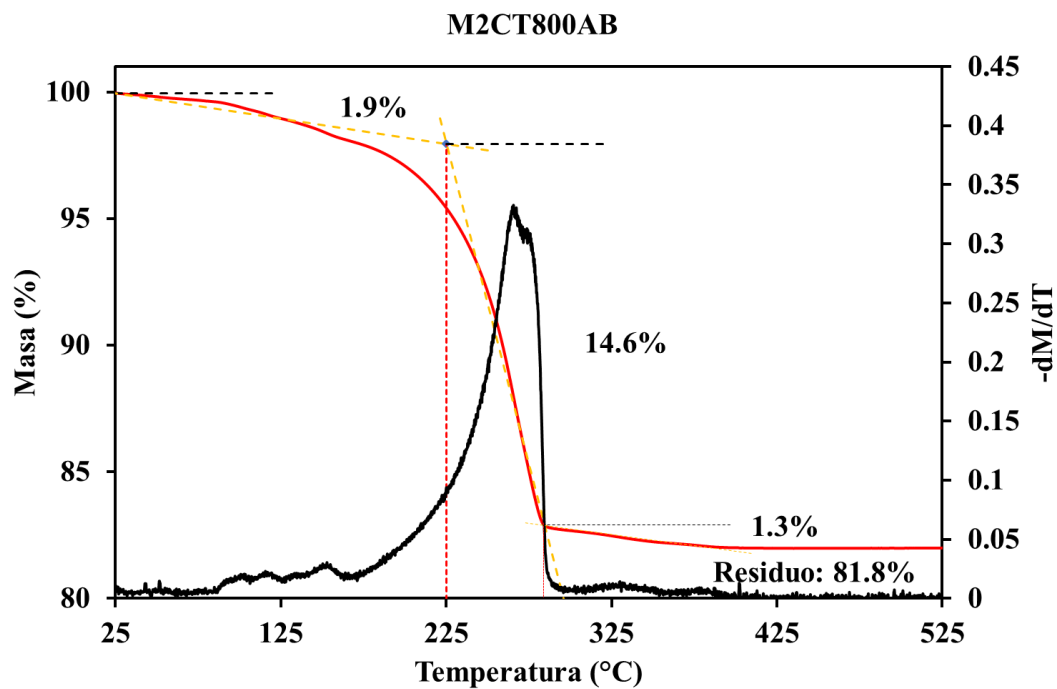


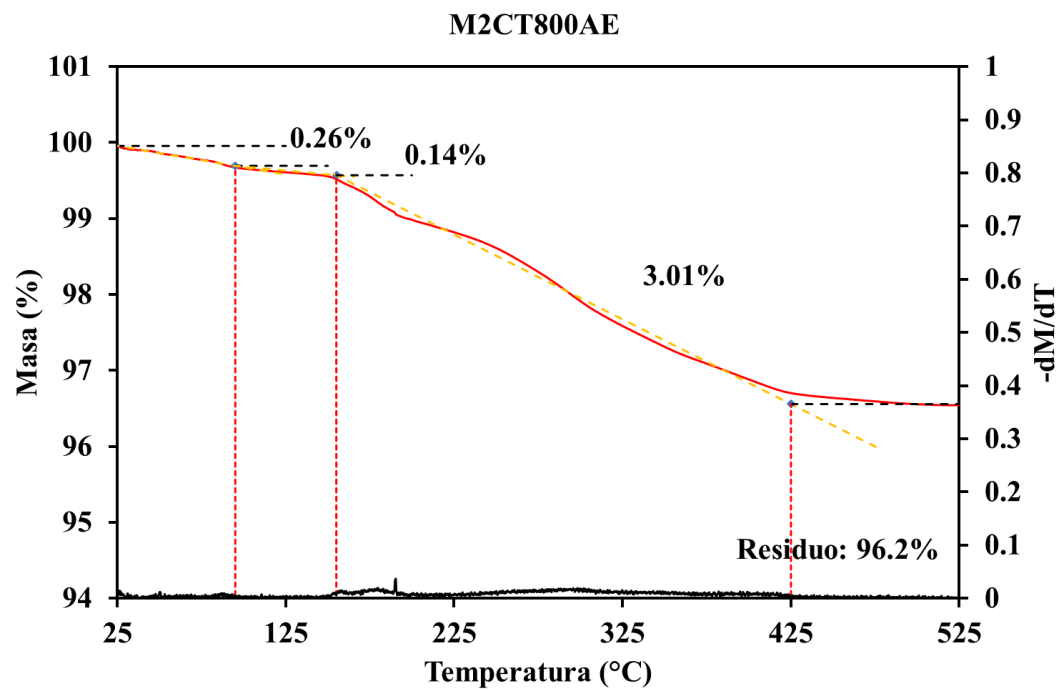
Anexo 3. Resultados de Termogravimetría (TGA)











Anexo 4. Resultados de pruebas mecánicas

En los siguientes resultados se utilizará el inciso a) para nombrar las muestras antes de ser sometidas al envejecimiento acelerado (negra) y el inciso b) para las muestras sometidas al envejecimiento acelerado (roja).

